UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 01132177 5

DIE METHODEN DER

ORGANISCHEN CHEMIE

(WEYLS METHODEN)

Unter Mitarbeit

von

Dr. J. ANGERSTEIN, Berlin, Prof. Dr. K. ARNDT, Charlottenburg, Prof. Dr. H. BAUER, Stuttgart, Prof. Dr. P. BERGELL, Berlin, Prof. Dr. A. BYK, Berlin, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr. ing. h. c. L. CLAISEN, Godesberg a. Rh., Prof. Dr. M. DENNSTEDT, Matzdorf bei Tzschecheln, N.-Lausitz, Prof. Dr. J. V. DUBSKY, Brünn, Dr. E. FONROBERT, Wiesbaden, Prof. Dr. K. FREUDENBERG, Karlsruhe i. B., Prof. Dr. O. GERNGROSS, Charlottenburg, Dr. W. GLIKIN †, Berlin, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. P. v. GROTH, München, Prof. Dr. J. GYR, Basel, Dr. CHR. HANSEN, Wiesdorf b. Köln, Dr. J. HERZOG, Berlin, Prof. Dr. K. HESS, Berlin-Dahlem, Prof. Dr. P. HIRSCH, Jena, Prof. Dr. F. KEHRMANN, Lausanne, Reg.-Rat Dr. R. KEMPF, Berlin, Prof. Dr. H. MEERWEIN, Königsberg i. Pr., Prof. Dr. J. MEISENHEIMER, Tübingen, Prof. Dr. K. H. MEYER, Ludwigshafen, Prof. Dr. E. OTT, Münster i. W., Prof. Dr. O. POPPENBERG, Berlin, Prof. Dr. TH. POSNER, Greifswald, Dr. ing. PAUL H. PRAUSNITZ, Jena, Prof. Dr. H. PRINGSHEIM, Berlin, Dr. F. QUADE, Berlin-Großlichterfelde, Prof. Dr. G. REDDELIEN, Leipzig, Dr. H. RHEINBOLDT, Bonn, Prof. Dr. K. W. ROSENMUND, Berlin, Prof. Dr. W. A. ROTH, Braunschweig, Prof. Dr. H. SCHEIBLER, Charlottenburg, Hofrat Prof. Dr. W. SCHLENK, Berlin, Prof. Dr. J. SCHMIDT, Stuttgart, Dr. F. SCHNEIDER, Bonn, Prof. Dr. H. SIMONIS, Charlottenburg, Prof. Dr. A. SONN, Königsberg i. Pr., Prof. Dr. ing. W. STEINKOPF, Dresden, Prof. Dr. R. STOERMER, Rostock

herausgegeben von

Prof. Dr. J. HOUBEN
Berlin

Zweite, völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage

LEIPZIG 1923 / GEORG THIEME / VERLAG

DIE METHODEN DER

ORGANISCHEN CHEMIE

DRITTER BAND / SPEZIELLER TEIL

UNTER MITWIRKUNG VON FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN

VON

Prof. Dr. J. HOUBEN
O. MITGLIED DER BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT, A. O. PROFESSOR DER CHEMIE
AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

MIT 35 ABBILDUNGEN

ZWEITE, VÖLLIG UMGEARBEITETE UND ERWEITERTE AUFLAGE

1965-04
11: 6: 25

LEIPZIG 1923 / GEORG THIEME / VERLAG

QD
258
M44
1922
Bd. 3

Alle Rechte,
auch das der Übersetzung in die russische Sprache, vorbehalten

Copyright 1923 by Georg Thieme, Leipzig, Germany

Germany

Dem Andenken

ERNST BECKMANN'S.

Vorwort.

Die unerwartet rasch eingetretene Notwendigkeit einer Neuauflage und damit Neubearbeitung des ersten hat das Erscheinen des vorliegenden dritten Bandes der „Methoden“ nur um einige Wochen verzögert, so daß er fast zum vorgesehenen Zeitpunkt der Fachgenossenschaft übergeben werden kann. Störender wirkte die starke Verspätung eines ursprünglich dem zweiten Bande zugedachten Beitrags, der in Anbetracht entscheidender Änderung der theoretischen Grundlagen völlig neu zu verfassen war. Sie erzwang eine inhaltlich nicht begründete Umordnung der Stoffeinteilung und eine Einbuße ihrer Übersichtlichkeit, wofür der Herausgeber um Nachsicht bitten muß.

Leider hat der Tod eben die ehrwürdige Forschergestalt dahingerafft, an deren siebzigstem Geburtstage dieser Band erscheinen sollte. Sei er denn ein Gruß an den Entschlafenen zur Ehrung seines Andenkens.

Berlin-Dahlem, Ende September 1923.

J. Houben

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Die Hydroxylgruppe, bearbeitet von Dr. J. Gyr in Basel 1

I. Erkennung 1

A. Allgemeine Reaktionen der Hydroxylgruppe 1

1. Acetylieren 2
2. Benzoylieren 3
3. Verestern mit Sulfosäurechloriden 4
4. Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren 5
5. Bildung saurer Ester mit zweibasischen Säuren 8
6. Bildung von Urethanen 9
   Darstellung von Diphenylharnstoffchlorid 9
7. Phenylisocyanat 9
   Darstellung von Phenylisocyanat 10
8. α-Naphthylisocyanat 10
   Darstellung von α-Naphthylisocyanat 11
9. Carboxäthylisocyanat 11
10. Ätherifizierung 11
11. Alkylmagnesiumjodide 11

B. Reaktionen des alkoholischen Hydroxyls 11

1. Chlorcalcium 12
2. Jodwasserstoffsäure 12
3. Aldehyde 12
4. Organische Säurechloride 12
5. Wasserabspaltung der Glykole 12
6. Phenylhydrazin 12
7. Liebens Jodoformreaktion 13
8. Die Hydroxyl-Kohlensäure-Reaktion 13

C. Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole 14

1. Oxydation 14
2. Reduktion 14
3. Überführung in Nitroverbindungen und Behandeln dieser mit salpetriger Säure 15
4. Phosphortrichlorid 15
5. Brom 16
6. Salpetersäure 16
7. Chromtrioxyd 16
8. Mercurisulfat 16
9. Acetylchlorid 17
10. Phthalsäureanhydrid 17
11. Xanthogensäure-Reaktion 17

Seite

12. Kolorimetrische Methode 18
13. Esterifizierungsgeschwindigkeit 18
14. Gefrierpunktserniedrigung 19
15. Dampfdichte 19

D. Reaktionen der Enole 19

1. Reaktionen der aci-(Hydroxyl-)Form 20
   a) Phenylisocyanat 20
   b) Säurechloride 20
   c) Eisenchlorid 20
   d) p-Nitro-anti-diazobenzolhydrat 20
   e) Tetranitromethan 20
   f) Brom 20
   g) Ozon 20
   h) Kupfersalze 20
2. Reaktionen der Keto-(Pseudo-)Form 21

E. Reaktionen der Triphenylcarbinole 21

1. Salzbildung 22
2. Reduktion 22
3. Esterbildung 22
4. Ätherbildung 22
5. Wasserabspaltung 22
6. Kondensationen 23

F. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls 23

1. Verdünnte Kali- oder Natronlauge 23
2. Oxydation 24
3. Eisenchlorid 24
   Übersicht der Farbreaktionen mit Hydroxy-Benzol- und -Naphthalinderivaten 25, 26
4. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure 26
5. Diazolösungen 26
6. Phthalsäureanhydrid 26
7. Kalischmelze 26
8. Bromwasser 26
9. Natronschmelze 27

G. Unterscheidung der ein- und mehrwertigen Phenole, der Naphthole und hydrierten Naphthole 27

1. Reduktionsvermögen 27
2. Ätherbildung 27
3. Ringschlüsse 27
4. Antimonsalze 28
5. Alkalibicarbonate 28
6. Hydroxylamin 28
7. Salpetrige Säure 28
8. Kryoskopisches Verhalten 29

II. Bestimmung 29

1. Acetylbestimmung 29
   a) Methode von Benedikt und Ulzer 30
      Acetylzahl der Fette 30
   b) Methode von Wenzel 30
2. Benzoylbestimmung 31
3. Methode von Herzog und Hâncu 31
4. Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff 32
5. Methode von Hell zur Bestimmung primärer Alkhole 33
6. Titration der Phenole mit Diazolösungen 33
7. Titration der Phenole mit Brom oder Jod 35
8. Bestimmung des phenolischen Hydroxyls mit Natriumamid 35
9. Methode von Daniel und Nierenstein 35

Seite

10. Alkylierung und quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe nach Zeisel 35
11. Quantitative Fällung mit Furol 36

III. Einführung 36

A. Einführung der Hydroxylgruppe durch Umwandlung anderer Gruppen 36

1. Oxydation 36
2. Reduktion 36
3. Umwandlung von Halogenverbindungen und Estern 37

Methoden der Verseifung von Halogenverbindungen 37

A. Zur Darstellung von Alkoholen 37
a) Mit Wasser 37
b) Mit Alkalien, Alkali-carbonaten und -bicarbonaten 38
c) Mit Bleioxyd, Kalk, Baryt, Calciumcarbonat 39
d) Mit Silberoxyd 40
e) Mit Silber- oder Kalium-acetat 41
f) Mit halogenierten Alkylbenzoaten 42
g) Darstellung von Glykolen aus Dihalogenverbindungen . . . 43
h) Durch intermediäre Darstellung von Estern 43
i) Verseifung mit Oxal-, Benzol-, Ameisen-säure usw. 43

B. Zur Darstellung von Phenolen 43
a) Mit geschmolzenen Alkalien 43
b) Mit Alkalicarbonaten 44
c) Aus halogenierten Phenolen 45
d) Aus gechlorten Chinonen 47
e) In der Naphthalinreihe 47

4. Umwandlung der primären Amine 49

A. Eines aliphatischen Amins 49
B. Eines aromatischen Amins 50
1. Umsetzung des Amins mittels der Diazoverbindung 50
a) Durch Kochen mit Wasser oder Schwefelsäure 50
b) Durch Umkochen ohne Isolierung der Diazoverbindungen. 50
c) Bei Aminophenolen 50
d) Bei Aminophenolen und anderen Diazoverbindungen mittels Kupfersulfats 51
e) Mittels stärkerer Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumsulfat 51
f) Unter teilweiser Acylierung bei Verbindungen mit mehreren Aminogruppen 52
g) Anormale Reaktionen 52
2. Direkte Hydrolyse des Amins 53
a) Durch Kochen von Nitroaminen mit Alkalien 53
b) Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Salzlösungen 53
c) In der Naphthalinreihe 54
3. Umsetzung des Amins mittels der Sulfitreaktion 55
4. Umwandlung der Sulfosäuren 57
5. Umwandlung der Nitrogruppe 60
6. Abspaltung von Kohlenoxyd aus Carbonsäuren 60

B. Einführung durch metallorganische Verbindungen . . 61

1. Durch magnesiumorganische Verbindungen 61
a) Primäre Alkohole 61
b) Sekundäre Alkohole 63
c) Tertiäre Alkohole 64
d) Glykole 67
e) Ketonalkohole 69
f) Oxysäuren 69
g) Aminoalkohole 69
h) Phenole 69

Seite

2. Synthesen mittels Calciums 70
3. Synthesen mittels organischer Zinkverbindungen 70
a) Primäre Alkohole 70
b) Sekundäre Alkohole 70
c) Tertiäre Alkohole 71
d) Oxysäuren 72
4. Synthesen mittels organischer Natrium- und Quecksilberverbindungen 73
a) Natrium und Alkyl- oder Arylchloride auf Säure-ester, -chloride und Ketone 73
b) Triphenylmethylnatrium 74
c) Acetonnatrium 74
d) Phenylacetylennatrium 75

C. Einführung durch Additions- und Kondensationsreaktionen 75
1. Additionsreaktionen mit ungesättigten Verbindungen 75
a) Addition von Wasser an Doppelbindungen 75
b) Addition von unterchloriger Säure an Doppelbindungen 77
2. Additionsreaktionen mit Alkylenoxyden 78
a) Mit aliphatischen Alkylenoxyden 78
b) Mit hydroaromatischen Alkylenoxyden 78
c) Mit ungesättigten cyclischen Alkylenoxyden 79
3. Kondensationsreaktionen mit Alkoholen 79
a) Kondensation der Alkohole unter sich 79
b) Kondensation der Alkohole mit Phenolen 80
4. Kondensationsreaktionen der Aldehyde 80
a) Kondensation der Aldehyde untereinander 80
b) Kondensation von Aldehyden mit Ketonen 81
c) Kondensation von Aldehyden mit Chloroform 81
d) Kondensation zwischen Formaldehyd und Aldehyden oder Ketonen 81
e) Kondensation zwischen Formaldehyd und aliphatischen Aminen 81
f) Kondensation zwischen Formaldehyd und Säureamiden 82
g) Kondensation zwischen Formaldedyd und Phenolen 82
h) Kondensation zwischen Formaldehyd und tertiären Basen der Benzolreihe 83
i) Kondensation zwischen Aldehyden und Pyridinen 83
k) Kondensation zwischen Aldehyden und Benzolderivaten 83
l) Weitere Kondensationen der Aldehyde 84
5. Kondensationen der Ketone 85
a) Kondensation der Ketone untereinander 85
b) Kondensation zwischen Keton und Chloroform 85
c) Kondensation von Säureestern 85
d) Kondensation mit aromatischen Aminosäuren 85
e) Weitere Reaktionen der Ketone 85
6. Kondensationen von Säuren und Säureestern 86

D. Einführung durch intramolekulare Umlagerungen und innere Kondensationen 86
1. Bildung von p-phenolsulfosaurem aus phenylschwefelsaurem Kali . 86
2. Bildung von salicylsaurem aus phenylkohlensaurem Natrium . . . 86
3. Bildung von Oxyazobenzolen aus Azoxylbenzolen 86
4. Bildung von Paramandelsäure aus Glyoxal 86
5. Bildung von Enolen aus Diketonen durch Umlagerung 87
6. Bildung von Oxysäuren aus Diketonen durch Umlagerung 87
7. Bildung von Dichloroxyindencarbonsäure aus Dichlor-β-naphthochinon 88
8. Bildung von Triacetoxynaphthalin aus Naphthochinon und Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure 88

Seite

9. Bildung von p-Aminophenol aus Phenylhydroxylamin mit Schwefelsäure . . . 88
10. Bildung von o- und p-Dimethylamidophenolen aus Dialkylanilinoxyden . . . 89
11. Bildung von Chinolen aus Arylhydroxylaminen . . . 89
12. Innere Kondensationen . . . 89

IV. Eliminierung und Umwandlung . . . 91

A. Eliminierung der Hydroxylgruppe . . . 91

1. Durch Reduktion . . . 91
2. Durch Wasserabspaltung . . . 91
   a) Bei einwertigen Alkoholen durch wasserentziehende Mittel . . . 91
   b) Bei einwertigen Alkoholen durch Kontaktsubstanzen . . . 91
   c) Bei zweiwertigen Alkoholen . . . 91
   d) Bei höherwertigen Alkoholen . . . 93
   e) Bei Oxysäuren . . . 93

B. Umwandlung . . . 93

1. Alkoholate, Phenolate und Lacke . . . 93
   a) Alkoholate . . . 93
   b) Phenolate . . . 95
   c) Lacke . . . 97
2. Äther . . . 98
   a) Aliphatische Äther . . . 98
   b) Aromatische Äther . . . 98
   c) Alkylenoxyde . . . 98
3. Ester . . . 98
   a) Ester der Alkohole . . . 98
   b) Ester der Phenole . . . 98

Die Alkoxyl- und Oxydo-(Alkylenoxyd-)gruppe, bearbeitet von Prof. Dr. Hans Meerwein in Königsberg i. Pr. . . . 103

Die Alkoxylgruppe . . . 103

A. Äther . . . 104

I. Darstellung von Äthern . . . 104
1. Durch Alkylierung . . . 104
   a) Alkylierung unter Wasserabspaltung . . . 104
      Ätherifizierung ohne Katalysator . . . 104
      Ätherifizierung mit Katalysator . . . 105
      Phenoläther . . . 106
      Rein aromatische Äther . . . 107
   b) Alkylierung unter Wasserabspaltung . . . 108
   c) Alkylierung durch doppelte Umsetzung . . . 108
      α) Alkylierung mit Halogenalkylen . . . 109
         Darstellung aliphatischer Äther oder Alkoxylverbindungen. 110
         Darstellung der Phenoläther . . . 111
         Erschwerung bez. Ausbleiben der Alkylierung . . . 114
         Verwendung aromatischer Halogenverbindungen . . . 114
         Alkylierung unter Verwendung von Silbersalzen . . . 116
      β) Alkylierung mit Dialkylsulfaten . . . 117
         Methylierung von Phenolcarbonsäuren . . . 118
         Alkylierung empfindlicher Substanzen . . . 118
         Methylierung der Mono- und Di-saccharide . . . 119
         Schwer alkylierbare Verbindungen . . . 119
         Vollkommene Ausnutzung des Dimethylsulfats . . . 120
      γ) Alkylierung mit Arylsulfonsäureestern . . . 121
      δ) Alkylierung mit alkylschwefelsauren Salzen . . . 122
   d) Alkylierung mittels Diazomethan . . . 123

Seite

e) Alkylierung mittels Chlorkohlensäureester 125
f) Alkylierung mittels quartärer Ammoniumbasen 126
2. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Alkylhaloide 126
3. Ersatz der Diazogruppe durch die Alkoxyl- bez. Aroxylgruppe . 126
4. Anlagerung von Alkoholen oder Phenolen an ungesättigte Verbindungen 126
5. Abspaltung von Alkohol aus Acetalen 128
6. Darstellung von β-Alkoxycrotonsäureestern aus Anil-acetessigester 130
7. Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Halogenäther und Acetale 131
a) Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Halogenäther 131
b) Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Acetale . . . 131
8. Darstellung von Halogenäthern 132
a) Monohalogenäther 132
b) Dihalogenäther 133

II. Verhalten der Äther 134
1. Verhalten der Äther beim Erhitzen 134
a) Spaltung der Äther 134
b) Umlagerung der Enoläther 134
c) Umlagerung der Phenylallyläther 135
2. Verseifung der Äther 136
a) Verseifung durch Alkalien 136
b) Verseifung durch Säuren 137
c) Verseifung durch Aluminiumchlorid 140
d) Verseifung durch Phosphoroxychlorid 140
e) Übertragung von Alkylgruppen beim Erhitzen von Phenoläthercarbonsäuren 140
f) Spaltung durch metallorganische Verbindungen 141
g) Spaltung durch Säurechloride 141
h) Intramolekulare Entalkylierung 141
i) Ersatz der Alkoxylgruppe durch Wasserstoff 142
k) Verseifung der Enoläther 142

III. Erkennung der Äther 143
Unterscheidung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe 143

IV. Quantitative Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe . . . 144
1. Methode von Zeisel 144
Darstellung von Jodwasserstoffsäure sp. G. 1,7 145
Modifikationen des Zeiselschen Apparates 146
Bemerkungen zur Zeiselschen Methoxylbestimmung 146
Verfahren bei leicht flüchtigen Substanzen 148
2. Verfahren bei schwefelhaltigen Substanzen 148
Methode von Kirpal und Bühn 148
1. Methode 148
2. Methode 149

B. Acetale 150
I. Darstellung von Acetalen 150
1. Kondensation von Aldehyden mit Alkoholen 150
a) Bei Abwesenheit von Katalysatoren 150
b) Bei Anwesenheit von Katalysatoren 151
2. Darstellung von Acetalen des Benzaldehyds aus Benzalanilin . . 155
3. Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Aldehyde und Ketone 155
a) Verwendung von fertigem Orthoameisensäureester 155
b) Verwendung von nascierendem Orthoameisensäureester . . . 157
4. Umsetzung von Aldehyddihaloiden mit Alkalialkoholaten bez. Alkaliphenolaten 159
5. Anlagerung von Alkoholen von Acetylencarbonsäureester 160

Seite

6. Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Orthoameisensäureester . . . 160
7. Gegenseitige Umwandlung der Acetale . . . 160

II. Spaltung der Acetale . . . 161

C. Orthosäureester . . . 163

1. Darstellung durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chloroform . . . 163
2. Darstellung durch Umsetzung salzsaurer Iminoäther mit überschüssigem Alkohol . . . 163
3. Darstellung durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Orthokohlensäureester . . . 163
4. Darstellung durch Umesterung . . . 164

Oxydogruppe (Alkylenoxyde) . . . 164

I. Darstellung der Alkylenoxyde . . . 165

1. Abspaltung von Wasser aus Glykolen . . . 165
2. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenhydrinen . . . 166
3. Darstellung von α-Oxyden durch Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Benzopersäure . . . 167
4. Darstellung von Keto-oxydo-verbindungen durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf α,β-ungesättigte Ketone . . . 168
5. Darstellung von Glycidsäureestern durch Kondensation von Ketonen mit α-Chlorfettsäureestern . . . 169
6. Darstellung von Keto-oxydo-verbindungen durch Kondensation von ω-Halogenacetophenonen mit aromatischen Aldehyden . . . 170

II. Erkennung. Eigenschaften und Umwandlungen der Alkylenoxyde . . . 170

1. Intramolekulare Umlagerungen . . . 170
2. Anlagerung von Wasserstoff . . . 172
3. Anlagerung von Wasser . . . 172
4. Anlagerung von Halogenwasserstoff . . . 173
5. Anlagerung von Ammoniak und Aminen . . . 174
6. Anlagerung von Natriumbisulfit . . . 174
7. Anlagerung von Blausäure . . . 175
8. Anlagerung von Natriummalonsäureester . . . 175
9. Einwirkung metallorganischer Verbindungen . . . 175

Die Kohlenhydrate, bearbeitet von Prof. Dr. Hans Pringsheim in Berlin 176

Stoffumgrenzung und Literatur . . . 176

A. Monosaccharide . . . 177

Darstellung . . . 177
1. Triosen . . . 177
2. Pentosen . . . 179
3. Methylpentosen . . . 181
4. Hexosen . . . 182
Aufbau von Zuckern der nächsthöheren Kohlenstoffreihe . . . 184
Abbau zu Zuckern der nächstniederen Kohlenstoffreihe . . . 185
Die Phenylhydrazinverbindungen der Zucker . . . 188
Hydrazone . . . 188
Osazone . . . 189
Osone . . . 190
Phenylhydrazide . . . 190
Oxydationsprodukte . . . 191
Reduktionsprodukte . . . 194
Zuckeralkohole . . . 196
Saccharinsäuren und Saccharine . . . 197
Glucoside der Alkohole . . . 200
Acetylderivate . . . 202

Seite

Teilweise Acylierung der Zucker und mehrwertigen Alkohole 204
Weitere Anhydrozucker 211
Laevoglucosan 211
Glucosan 211
Synthese von Glucosiden 212
Allgemeine Synthese eines β-Glucosids 214
Synthese eines Puringlucosids 215
Synthese eines α-Glucosids 216
Die Synthese von Glucosiden mit Fermenten 216
Ungesättigte Reduktionsprodukte der Zucker. Glucal (Lactal, Cellobial, Rhamnal) 217
Die Methylderivate der Zucker 224
Heptamethyl-Rohrzucker 226
Stickstoffhaltige Kohlenhydrate 227
Chitin 229
Glucosamin 230
Darstellung der Glucosaminsäure 231
Synthese des Glucosamins 231

B. Polysaccharide 233

Darstellung der Disaccharide 234
Gentiobiose 235
Melibiose 235
Cellobiose 235
Trehalose 236
Darstellung der Tri- und Tetrasaccharide 237
Darstellung krystallisierter Dextrine 238
Synthetische Disaccharide 241
Isomaltose 242
Glucosidogalaktose. Galaktosidoglucose. Galaktosidogalaktose . . . 243
Isotrehalose 243
Glucosidomannose 244
α-Glucosido-glucose 245
Acetyl- und Halogenacetylderivate der Disaccharide 246
Schwefel- und selenhaltige Kohlenhydrate 247

Superoxyde, bearbeitet von Prof. Dr. A. Sonn in Königsberg in Pr. 250

Eigenschaften. Reaktionen und Spaltung der Superoxyde 251
1. Physikalische Eigenschaften 251
2. Reaktion, Geruch und Beständigkeit der Peroxyde 252
3. Qualitativer Nachweis der Peroxyde 254
4. Unterscheidung der Peroxyde von Wasserstoffperoxyd und den Ozoniden 254
5. Unterscheidung der Peroxyde von Acylperoxyden und Acylpersäuren . . 255
6. Spaltung der Peroxyde 255
7. Oxydation organischer Verbindungen mittels organischer Superoxyde . . 258
8. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs 260
a) Bestimmung des Totalgehalts eines Peroxyds oder einer Peroxydlösung an aktivem Sauerstoff 260
b) Bestimmung des aktiven Sauerstoffs von Säurehydroperoxyden und Wasserstoffperoxyd nebeneinander 262
Darstellung der Peroxyde 262
Beispiele 265
a) Darstellung von Peroxyden mittels H_2O_2 265
b) Darstellung von Peroxyden mittels Bariumsuperoxyds 268
c) Darstellung von Peroxyden mittels Caroscher Säure 268
d) Darstellung von Peroxyden mittels Natriumsuperoxydhydrats . . 268
e) Darstellung von Persäuren aus Peroxyden 269
f) Darstellung von Monoperoxyden 269
g) Autoxydation 269

Seite

Ozonide, bearbeitet von Dr. E. Fonrobert in Wiesbaden 271

A. Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen 273

1. Additionsreaktionen unter Entstehung von Ozoniden 273
a) Bildung der Ozonide 273
b) Spaltung der Ozonide 274
2. Oxydative Einwirkungen ohne ein faßbares Zwischenprodukt 275

B. Darstellung des bei Arbeiten im organischen Laboratorium zu verwendenden Ozons 276

1. Die Gewinnung des Ozons 276
2. Die Reinigung des Ozons 281
3. Die Erreichung einer bestimmten Ozonkonzentration 281
4. Die Bestimmung des Ozons 282

C. Anwendung des Ozons im organischen Laboratorium 283

1. Gewinnung und Darstellung der Ozonide 283
a) Ozonisation 283
b) Die gebräuchlichen Lösungsmittel 284
c) Die Ozonisationsdauer 290
d) Die Isolierung der Ozonide und ihre Reinigung 290
e) Eigenschaften der Ozonide 292
f) Reaktionen der Ozonide 294
g) Spaltung der Ozonide 294
α) Spaltung mit Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten 295
β) Spaltung in wasserfreien Lösungsmitteln 297
h) Aufarbeitung der Spaltprodukte der Ozonide 299
i) Beispiele der Verwendung des Ozons zu präparativen und konstitutionsaufklärenden Arbeiten 303
α) Präparative Darstellung interessanter Verbindungen mit Ozon . 304
β) Konstitutionsaufklärende Arbeiten mit Ozon 308
2. Ozon als Oxydationsmittel 311

D. Grenzen der Ozonmethode 314

Oxoniumverbindungen, bearbeitet von Prof. Dr. F. Kehrmann in Lausanne 317

Einleitung 317

I. Primäre Oxinsalze 318
a) Salze des Methylalkohols 319
b) Salze des Äthylalkohols 319
c) Salze höherer Alkohole 320
d) Salze von Phenolen 320

II. Sekundäre Oxinsalze 321
a) Salze der einfachen Äther 322
1. Des Methyläthers 322
2. Des Äthyläthers 322
3. Verbindungen höherer Äther 324
b) Salze ringförmiger Äther 325
1. Verbindungen des Äthylenoxyds 325
2. Salze des Cineols 325
c) Salze der Carbonylgruppe 327
1. Salze der Aldehyde 327
a) Formaldehyd 327
b) Acetaldehyd 327
c) Oenanthol 328
d) Benzaldehyd 328
e) Zimtaldehyd 328
2. Salze der einfachen Ketone 328
a) Verbindungen des Acetons 329

Seite
b) Verbindungen des Diäthyl- und Dipropyl-Ketons 330
c) Verbindungen des Acetophenons 330
d) Verbindungen des Benzophenons 330
e) Verbindungen des Benzils 330
3. Salze der gesättigten ringförmigen Ketone 330
4. Salze der ungesättigten Ketone 331
5. Salze der Parachinone 334
6. Salze der Orthochinone 335
7. Oxoniumsalze organischer Säuren und deren Ester 336
III. Tertiäre Oxoniumsalze 338
a) Salze der Pyrone 339
b) Salze des Chromons, Flavons, Xanthons und ihrer Derivate . . . 340
1. Salze des Chromons 340
2. Salze des Flavons und seiner Derivate 340
3. Salze des Xanthons und seiner Derivate 341
c) Oxoniumsalze aus Phenoläthern 341
d) Oxoniumsalze aus Äthern der Hydroxylderivate des Triphenylcarbinols und verwandter Verbindungen 345
e) Azoxoniumverbindungen 346
Bildungsweisen 347
Darstellung und Eigenschaften der Azoxoniumsalze 349
1. Salze des Phenazoxoniums 349
2. Salze des Dimethylphenazoxoniums 349
3. Naphthophenazoxoniumderivate 350
4. Phenanthrophenazoxoniumsalze 350
5. Di-Phenanthrazoxoniumsalze 351
f) Carboxoniumverbindungen 352
1. Pyroniumverbindungen 353
Salze des 4-Methoxy-2,6-Dimethyl-pyroniums 353
Salze des 2,4,6-Trimethyl-pyroniums 354
Salze des 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyroniums 354
2. Phenopyroniumsalze und höhere Komplexe 356
Synthetische Methoden 356
a) Salze des Phenopyroniums aus Aldehyden und Ketonen . . 356
Salze des 2-Phenyl-pheno-pyroniums 357
Salze des 2,3-Diphenyl-pheno-pyroniums 357
Salze des 2-Phenyl-napthothopyroniums 358
b) Salze des Pyroniums, Pheno- und Dipheno-pyroniums sowie des 9-Phenylxanthoniums aus Cumarin, Xanthon und Umbelliferon durch Einwirkung von Organomagnesiumhaloiden . . . 358, 359
c) Coeroxoniumsalze aus Fluoran 360
d) Coeroxoniumsalze aus Anthrachinonderivaten 360
e) Salze des Isohämatins und Isobrasileins 361
f) Hydroxylderivate des Phenopyroniums (Bülow) 362
g) Phenopyroniumverbindungen (Borsche) 363
h) Blütenfarbstoffe (Cyanidin, Pelargonidin, Delphinidin) nach Willstätter 364
i) Carboxoniumsalze aus Xanthanol, meso-Phenyldinaphthoxanthan, Xanthon und Chloral-β-dinaphthylenoxyd 365
k) Arbeiten von Fosse 367
l) Arbeiten von Hewitt 368
m) Arbeiten von Green und King 368
n) Arbeiten von Kehrmann 369
Phencyoxoniumsalze 374
IV. Quartäre Oxoniumverbindungen 375
Theorie der Oxoniumsalze 375
I. Valenz-Formeln 375
II. Koordinations-Formeln 376

Seite

Aldehyd- und Keton-Gruppe, bearbeitet von Prof. Dr. Jul. Schmidt in Stuttgart 377

A. Monoaldehyde und Monoketone 377

1. Einführung der Aldehyde und der Ketongruppe 378
1. Darstellung von Aldehyden und Ketonen durch Oxydation von Alkoholen 378
2. Darstellung von Ketonen durch trockene Destillation von Ca- oder Ba-salzen organischer Säuren. 378
3. Darstellung von Aldehyden aus substituierten Glycidsäuren . . . 379
4. Darstellung von Aldehyden aus dihalogenierten Kohlenwasserstoffen 379
5. Darstellung von Aldehyden und Ketonen mittels metallorganischer Verbindungen 379
6. Darstellung von Ketonen durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkyle 380
7. Darstellung von Ketonen aus Nitriloxyden 381
8. Darstellung von Ketonen aus Säure-amiden und -salzen 381
9. Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus asymmetrisch disubstituierten Äthylenglykolen 382
10. Darstellung von Ketonen durch Ketonspaltung von Acetessigesterderivaten 383
11. Darstellung von Methylketonen aus Aldehyden mit Diazomethan . 384
12. Darstellung von fetten Aldehyden durch Abbau von α-Aminosäuren mit Hypochloritlösung 385
13. Darstellung von Aldehyden nach Etard mit Chromylchlorid . . . 386
14. Darstellung von Oxyaldehyden aus Phenolen, Chloroform und Alkalilauge nach Reimer 387
15. Darstellung von aromatischen Aldehyden mit Kohlenoxyd nach Gattermann 387
16. Darstellung aromatischer Aldehyde aus Phenolen und Phenoläthern mittels Blausäure nach Gattermann 388
17. Darstellung aromatischer Ketone aus Phenolen und Nitrilen . . . 391
18. Darstellung aromatischer Aldehyde aus Phenolen und Bromcyan . 392
19. Darstellung aromatischer Aldehyde mittels Knallquecksilbers . . . 393
20. Darstellung aromatischer Ketone nach Friedel-Crafts 394
21. Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde nach Merling . 395
22. Umwandlung gesättigter Fettsäuren in Ketone 395
23. Säurecyanidsynthese zur Darstellung von Aldehyden 396
24. Reduktion von Carbonsäuren mit Na-amalgam bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure 397
25. Elektrolytische Reduktion aromatischer Carbonsäuren zu Aldehyden 397
26. Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden mit Wasserstoff und Katalysatoren nach Rosenmund 398
27. Überführung von Säuren in Aldehyde auf indirektem Wege über die Imidchloride mit ätherischem Zinnchlorür 398
28. Umwandlung der Carbonsäuren in Aldehyde durch Behandlung der Imidchloride mit Organomagnesiumverbindungen 399
Aminoaldehyde 399
29. Reduktion von Aminosäureestern zu Aminoaldehyden 399
α-Pyridylaldehyd 400
30. Darstellung von α-Pyridylaldehyd aus Picolinderivaten 400
Aminoketone 401
31. Methode von Gabriel 401

2. Erkennung 402
1. Durch Reduktion Fehlingscher Lösung 402
2. Reaktion von Angeli 402
3. Reaktion nach Feder 403
4. Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure 403

Seite

5. Reaktion mit Diazobenzolsulfosäure 403
6. Reaktion mit Resorcin 403
7. Bildung von Bromnitrosokörpern aus Ketoximen 404
8. Additionsverbindungen der Aldehyde und Ketone 404
   a) Mit Natriumbisulfit 404
   b) Mit Wasser 404
   c) Mit Alkoholen (Acetale) 405
   d) Anlagerung von Natriumalkylen an Ketone 407
   e) Anlagerung von Blausäure 407
   f) Anlagerung von Ammoniak und Aminen 408
9. Phenylhydrazin als Reagens auf Aldehyde und Ketone 409
10. Methode von Strache zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone 410
11. Semicarbazid als Reagens auf Aldehyde und Ketone 412
12. Thiosemicarbazone der Aldehyde und Ketone 413
13. Kondensationsprodukte der Aldehyde und Ketone 413
14. Benzhydrazide und Nitrobenzhydrazide 414
15. Die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole als Differentialreagenzien zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen 414
16. Kondensation von Aldehyden mit Dithiocarbazinsäureestern . . . 415
17. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone . . . 416
18. Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin und cyclische Ketone 417
   I. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und Diketone 419
   II. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und cyclische Ketone . . 419
   III. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und die Zucker 420
19. Oximierung der Aldehyde und Ketone 421

Beckmann'sche Umlagerung 423

20. Ketimine und ihre Darstellung 424
21. Enolisierung von Aldehyden und Ketonen 424
22. Reaktion der Ketone mit Cyanessigester bei Gegenwart von Ammoniak 424
23. Abspaltung von Kohlenoxyd aus Aldehyden 425
24. Sonstige Reaktionen unter Wasserabspaltung 425

3. Quantitative Bestimmung der Aldeyhd- und Ketongruppe . 425

4. Eliminierung der Aldehyd- und Ketongruppe 426

Phytochemische Reduktion der Aldehyde und Ketone 426

B. Polyaldehyde und Polyketone 428

Dialdehyde, Ketoaldehyde und Diketone 428

a) Dialdehyde 428
   1. Entstehung des Glyoxals 428
   2. Entstehung der Doppelacetale von Dialdehyden durch Elektrolyse von Acetalsäuren nach Wohl und Schweitzer 428
   3. Entstehung von Ketonen, Ketoaldehyden und Dialdehyden durch Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen 430
   4. Entstehung von 1,5-Dialdehyden und 1,5-Ketoaldehyden durch Anlagerung von Desoxybenzoin an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone nach Meerwein 431

b) Diketone 431
   α-Diketone oder 1,2-Diketone 431
      1. Einführung der Gruppe — CO — CO — 431
         1. Entstehung der 1,2-Diketone aus Isonitrosoketonen . . . 431
         2. Entstehung aus α-Ketoaldoximen mit Hilfe der Diazoverbindungen 433
         3. Entstehung aus Vinylidenoxanilid und Organomagnesiumverbindungen 434
      2. Erkennung der Gruppe — CO — CO — 434
         1. Chinoxalinbildung 434
         2. Osazonbildung 435

Seite

3. Reaktion mit Hydroxylamin 436
4. Einwirkung von Semicarbazid 436
5. Phytochemische Reduktion von Diketonen 436

β-Diketone oder 1,3-Diketone 437
1. Einführung der β-Diketongruppe 437
2. Nachweis 438
1. Pyrazolinreaktion 438
2. Semicarbazidreaktion 439
3. Isoxazolbildung 439

γ-Diketone oder 1,3-Diketone 440
1,5-Diketone 441
Unterscheidung der 1,5-Hexanolone von den 1,5-Diketonen . . 442
1,6-Diketone 443
Triketone 444
1. Darstellung nach Sachs 444
2. Darstellung nach Wieland und Bloch 445
3. Darstellung nach Harries 445
4. Darstellung nach Bouveault und Wahl 445
5. Darstellung nach Claisen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumdiketone 445
Tetraketone 446

C. Ketene 446

1. Entstehung 447
1. Nach Staudinger 447
2. Nach Wilsmore 447
3. Nach Schmidlin 447
4. Nach Staudinger und Ott durch Zersetzung von Malonsäureanhydriden 448
5. Nach Schroeter durch Spaltung von Azibenzil 449
6. Nach Staudinger aus Diketocyclobutanderivaten 449

2. Erkennung 450
1. Durch Addition von Wasser, Ammoniak, Aminen usw. 450
2. Duch tertiäre Basen wie Chinolin, Pyridin usw. 450
3. Durch Anlagerung an Doppelbindungen 451
4. Durch Anlagerung an Carbonylgruppen 451
5. Durch Anlagerung von Organomagnesiumverbindnngen 452
6. Durch Polymerisation 452
7. Durch Autoxydation 452
8. Durch Addition von Halogen 453

D. Aldehyd- und Ketonalkohole, Kohlenhydrate 454

Isolierung und Nachweis von Ketosen mit α-Methylphenylhydrazin . . . 458
Gärungen der Hexosen 463
Überführung von Hexosen in Glucoside 463
1. Durch Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Lösungen der Hexosen 463
2. Durch Wechselwirkung zwischen Phenol bzw. Alkohol und Acetochlorglucose in alkalisch-alkoholischer Lösung nach Michael . . 463
3. Durch Einwirkung von Acetohalogenglucose auf Alkohole bei Gegenwart von Silbercarbonat 464
Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol 465
Synthetische Bildungsweisen von Monosen 466
1. Glycerose und i-Fructose aus Glycerin 466
2. Kondensation von Formaldehyd zu i-Fructose 468
3. Cyanhydrinsynthese 468
4. Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an Hexosen 469
5. Überführung der Ketosen in Aldosen 471
Abbau des Traubenzuckers 471

Seite

Überführung von Aldosen in Ketosen 471
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zuckerarten 472
δ-Glucosamin. Chitosamin 474

Tabellarische Übersicht von Aldehyd- und Keton-Reagenzien 474

Lactone, bearbeitet von Prof. Dr. Erwin Ott in Münster i. W. . . . 477

Einleitung 477
I. Bildungsweisen und Darstellungsmethoden der Lactone 479
A. β-Laktone 479
a) Darstellung aus β-Halogenfettsäuren 480
b) Darstellung durch Kondensationsreaktionen 481
c) Darstellung von Anhydriden dialkylierter Malonsäuren 483
B. γ-Lactone 484
a) Bildung aus γ-Oxysäuren 484
b) Bildung aus ungesättigten Säuren 485
c) Darstellung aus γ-Aldehyd- und Ketonsäuren 487
d) Darstellung aus den Anhydriden-Chloriden oder Imiden von Dicarbonsäuren 488
e) Darstellung durch Malonester- und Acetessigestersynthesen . . 491
f) Darstellung von γ-Lactonsäuren der Bernsteinsäurereihe (Paraconsäuren) 492
g) Darstellung ungesättigter γ-Lactone 493
h) Darstellung optisch-aktiver γ-Lactone 495
C. δ-Lactone. 497
a) Darstellung aus δ-Oxy- oder δ-Halogenfettsäuren 497
b) Darstellung aus Δ-αβ-Ketonen und Ketenen 497
c) Darstellung aus 1,5-Dialdehyden und 1,5-Diketonen 498
d) Darstellung ungesättigter δ-Lactone 500
D. ε-Lactone 501
E. ζ-Lactone 503
II. Reaktionen der Lactone und Verwendung bei präparativen Arbeiten . 503
A. Verhalten gegen Wasser, Alkohole, Basen und Säuren 503
B. Reaktion mit metallorganischen Verbindungen 505
C. Einwirkung von Cyankalium auf γ-Lactone 505
D. Pyrogene Spaltungen bei β- und γ-Lactonen 506
1. Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen 506
2. Darstellung offener Fulvene 507
3. Darstellung der Dialkylketene 508
4. Darstellung von Kohlensuboxyd 508
E. Reduktion der Lactone 511
III. Methoden der Konstitutionsermittlung bei Lactonen 511

Die Chinone, bearbeitet von Reg.-Rat Prof. Dr. J. Houben in Berlin 514

Einleitung 514
A. Darstellungsmethoden 515
1. o-Chinone der Benzolreihe 515
2. p-Chinone der Benzolreihe 517
a) Darstellung von Chinonen durch Oxydation aromatischer Amine 517
b) Darstellung von Chinonen durch Oxdation aromatischer Diamine 519
c) Darstellung von Chinonen aus Phenolen und Hydrochinonen . 520
1. Direkte Oxydation von Phenolen zu Chinonen 520
2. Oxydation von Hydrochinonen zu Chinonen 520
Bildungsweisen der Hydrochinone 521

Seite

d) Darstellung von Chinonen aus p-Aminophenolen 522
e) Darstellung von Chinonen aus Sulfosäuren 523
f) Darstellung von Chinonen aus aliphatischen Diketonen nach v. Pechmann (Kernsynthese) 524
g) Synthese von Faworsky (Kernsynthese) 525
h) Synthese von Chinon aus Bernsteinsäure (Kernsynthese) . . . 525
3. Oxy-p-benzochinone 526
a) Darstellung von Oxy- und Dioxy-chinonen aus Amido-, Diamido- und Amido-oxy-chinonen 527
b) Synthese von Polyoxychinonen aus Glyoxal nach Homolka . 528
c) Synthese von Dioxychinonen nach Fichter 529
d) Sonstige Darstellungsweisen von Polyoxychinonen. Di- und Trichinoyl 530
4. Halogen-p-chinone 531
5. Halogen-toluchinone, -xylochinone und -thymochinone 535
6. Halogen-oxy-p-benzochinone 537
7. Nitro- und Nitrooxy-p-chinone 538
8. Amido-. Amidooxy- und Amidohalogen-benzochinone 539
9. Naphthochinone 543
β-Naphthochinon 543
α-Naphthochinon 546
10. Oxynaphthochinone 547
11. Halogen- und Halogenoxy-naphthochinone 553
12. Phenanthrenchinone 554
13. Anthrachinone 557
14. Oxyanthrachinone 560
a) Darstellung aus Anthrachinon und Anthrachinonderivaten . . . 561
b) Darstellung durch Kernsynthese 569
15. Halogen- und Halogenoxy-anthrachinone 571
a) Darstellung durch Oxydation halogenierter Anthracene 571
b) Darstellung durch Halogenierung von Anthrachinon und von Oxyanthrachinonen 572
c) Darstellung aus Nitroanthrachinonen 575
d) Darstellung aus Anthrachinonsulfosäuren 576
e) Darstellung aus Amino- und Aminooxy-anthrachinonen 577
f) Darstellung aus halogenierten o-Benzoylbenzoe- und Oxy-o-benzoylbenzoesäuren 578
g) Darstellung aus halogenierten Phthalsäuren 579
16. Nitroanthrachinone 580
17. Halogennitroanthrachinone 581
18. Aminoanthrachinone 582
a) Reduktion von Nitroanthrachinonen 582
b) Ersatz von Substituenten im Anthrachinon durch Aminogruppen 583
c) Darstellung aus Aminobenzoylbenzoesäuren 585
d) Darstellung aus Anthraminderivaten 585
19. Halogen-aminoanthrachinone 586
20. Amino-nitroanthrachinone 587
a) Durch direkte Nitrierung von Aminoanthrachinonderivaten . . 587
b) Durch partielle Reduktion von Polynitroanthrachinonen . . . 589
c) Aus Halogennitroanthrachinonen mittels p-Toluolsulfamids . . 589
21. Nitro-oxyanthrachinone 589
a) Nitrierung von Erythroxyanthrachinon 589
b) Nitrierung von Alizarin 590
c) Nitrierung von Alizarinestern 590
d) Nitrierung von Borsäureestern färbender Oxyanthrachinone . . 590
e) Nitrochrysazin 590
22. Anthrachinonsulfosäuren 590
23. Andere mehrkernige Chinone 590
24. Campherchinon 595

Seite

25. Zweikernchinone 596
Darstellung von Phenylglycin 597
Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure 597

B. Erkennungs- und Bestimmungsmethoden 599

I. Allgemeines 599

II. Farbenreaktionen 600

1. Farben der Chinone 600
2. Färbung der Chinone mit Schwefelsäure 601
3. Färbung der Chinone mit Alkalien 601
4. Färbung der Chinone in Wasser, Alkohol, Äther 601
5. Charakterisierung durch zugehörige Chinhydrone 601
6. Charakterisierung durch Ausfärbung 601
7. Reaktion auf Chinon 602
8. Reaktion auf Phenanthrenchinon 602
9. Reaktion auf Anthrachinon nach Liebermann 602
Reaktion auf Anthrachinon nach Claus 602
10. Farbenreaktion nach Bamberger 602
11. Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure 602
12. Verhalten bei Belichtung 602

III. Einzelne Reaktionen der Chinone 602

1. Verhalten bei der Reduktion mit Wasserstoff 603
2. Verhalten gegen Chlor- und Bromwasserstoff 603
3. Verhalten gegen Jodwasserstoff 605
4. Verhalten gegen Schwefelwasserstoff 605
5. Verhalten gegen Schwefelammonium 605
6. Verhalten gegen Hydropersulfid 605
7. Verhalten gegen Halogene 605
8. Verhalten bei elektrolytischer Oxydation 606
9. Verhalten gegen Silberperoxyd 606
10. Verhalten gegen Chlordioxyd 606
11. Verhalten gegen nitrose Gase 606
12. Verhalten gegen schweflige Säure 607
13. Verhalten gegen Alkalibisulfite 607
14. Verhalten gegen Alkalisulfite 608
15. Verhalten gegen Thioschwefelsäure 608
16. Verhalten gegen Rhodanwasserstoff 608
17. Verhalten gegen Stickstoffwasserstoffsäure 608
18. Verhalten gegen Blausäure 609
19. Verhalten gegen Diazomethan 610
20. Verhalten gegen Diazobenzolimid 610
21. Verhalten gegen Hydroxylamin 611
22. Verhalten gegen Hydrazin und Hydrazide 615
23. Verhalten gegen Cyclopentadien 616
24. Verhalten gegen Benzol, Toluol usw. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 616
25. Verhalten gegen Alkohole 617
26. Verhalten gegen Alkoholate 617
27. Verhalten gegen Malonester 618
28. Verhalten gegen Organomagnesiumverbindungen 618
29. Verhalten gegen Phenole 618
30. Verhalten gegen Xanthogensäure 621
31. Verhalten gegen Thiophenol, Mercaptan und Mercaptide . . . 621
32. Verhalten gegen Carbonsäuren 622
33. Verhalten gegen Thiobenzoesäure 622
34. Verhalten gegen Sulfinsäuren 622
35. Verhalten gegen Amine 622
36. Verhalten gegen Aldehyde 624

Seite
37. Verhalten gegen Ketene 625
38. Verhalten gegen Säure-chloride und -anhydride 625
39. Verhalten gegen Aldehydammoniak 625
IV. Quantitative Bestimmung der Chinone 626
1. Titrimetrische Bestimmung mit angesäuerter Jodkalilösung und Thiosulfatlösung 626
2. Titrimetrische Bestimmung mit schwefliger Säure nach Nietzki 626
3. Titrimetrische Bestimmung nach Wieland 626
4. Titrimetrische Bestimmung nach Willstätter und Majima . 627
5. Titrimetrische Bestimmung mit überschüssigem Jodwasserstoff in Kohlendioxydatmosphäre nach Willstätter und Majima . . 627
6. Titrimetrische Bestimmung mit Titantrichlorid nach Knecht und Hibbert 627

Vergleich zwischen Aldehyden, Ketonen, Ketenen und Chinonen. (Tabellarische Zusammenstellung.) 628

Die Carboxylgruppe, bearbeitet von Dr. Theodor Posner, o. Professor an der Universität Greifswald (mit 3 Abbildungen) 631

I. Methoden zur Feststellung der Konstitution einer Carbonsäure 632

A. Erkennung der Carboxylgruppe 632
1. Salzbildung 633
2. Esterbildung 634
3. Amidbildung 636
4. Kohlensäureabspaltung 637
5. Kryoskopisches Verhalten der Säuren 637

B. Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe 637
1. Titration 637
2. Gewichtsanalyse von Metallsalzen 639
3. Bestimmung der Leitfähigkeit 641
4. Bestimmung durch Veresterung 642
5. Bestimmung durch Amidbildung, Überführung in das Amid . . . 642
6. Indirekte Methoden 643
a) Bestimmung der aus Carbonaten ausgetriebenen Kohlensäure . . 643
b) Bestimmung des aus KSH ausgetriebenen Schwefelwasserstoffes. 643
c) Bestimmung des aus Kaliumjodid und Kaliumjodat ausgeschiedenen Jods 643
d) Ammoniakmethode 644

C. Bestimmung der Stärke organischer Säuren 644

D. Konstitutionsbestimmung organischer Säuren 645

E. Identifizierung 650

II. Methoden zur Darstellung von Carbonsäuren 651

A. Einführung der Carboxylgruppe durch Umwandlung anderer Gruppen 651
1. Verseifung von Estern, Chloriden und Amiden der Säuren 651
a) Verseifung von Estern und Lactonen 651
Darstellung alkoholischer Kalilauge 652
„ „ ***Natronlauge*** 653
b) Verseifung von Chloriden 654
c) Verseifung von Amiden 654
2. Verseifung von Nitrilgruppen 655
3. Einführung der Carboxylgruppe durch Oxydation von primären Alkoholen und Aldehyden 660
4. Einführung der Carboxylgruppe durch Oxydation einer Methylgruppe oder anderer Seitenketten 664

Seite

5. Darstellung von Carbonsäuren durch Spaltung oder Umlagerung verschiedener Verbindungen . . . 671
a) Spaltung oder Umlagerung von Ketonen . . . 672
b) Oxydation von ungesättigten Verbindungen . . . 673

B. Direkte Einführung der Carboxylgruppe in andere Komplexe mit Hilfe von Kohlensäurederivaten . . . 674
1. Einwirkung von CO auf Hydrate und Alkoholate . . . 674
2. Einwirkung von CO_2 auf Metallalkyle und Metallalkylhalogenide . 674
3. Einwirkung von $Cl \cdot COOR$ und $CO(OR)_2$ auf metallorganische Verbindungen . . . 677
4. Mit Hilfe der Würtzschen und Friedel-Craftsschen Synthese . . 678
5. Einwirkung von CO_2 auf Phenolate (Kolbesche Synthese von Phenolcarbonsäuren) . . . 681

C. Darstellung von Carbonsäuren durch Verkettung carboxylhaltiger Reste mit anderen . . . 683
1. Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Säuren. Synthese ungesättigter Säuren . . . 683
a) Perkinsche Synthese . . . 683
b) Paraconsäuren usw. . . . 686
c) Malonsäuren usw. . . . 688
2. Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Säureestern. Synthese ungesättigter Ester . . . 693
a) Claisensche Synthese . . . 693
b) Alkylidenmalonester . . . 694
c) Metallalkylsynthese . . . 696
3. Kondensation von Säureestern untereinander (Acetessigesterbildung und analoge Reaktionen) . . . 699
Darstellung von gekörntem Natrium . . . 700
„ „ ***alkoholfreiem Natriumalkoholat*** . . . 701
4. Einführung von Radikalen in den Acetessigester und Spaltung der so erhaltenen Ester (Acetessigestersynthese) . . . 703
a) Alkylierung . . . 703
b) Spaltung . . . 708
5. Einführung von Radikalen in den Malonester und Spaltung der so erhaltenen Ester (Malonestersynthese) . . . 711
a) Alkylierung . . . 711
b) Verseifung und Spaltung . . . 716
6. Seltener gebrauchte Säuresynthesen . . . 718
a) Würtzsche Synthese . . . 718
b) Friedel-Craftssche Synthese . . . 719
c) Pechmannsche Cumarinsynthese . . . 721
d) Synthese von Phenolpolycarbonsäuren . . . 722

III. Methoden zur Umwandlung von Carbonsäuren in andere Verbindungen . . . 723

A. Umwandlung der Carboxylgruppe in verwandte Gruppen . . . 723
1. Säureester und Lactone . . . 723
2. Säureanhydride . . . 731
3. Säurehaloide . . . 733
4. Säureamide . . . 735
5. Säurenitrile . . . 738
6. Andere stickstoffhaltige Derivate der Säuren . . . 739
a) Hydrazide . . . 739
b) Azide . . . 739
c) Thioamide . . . 740
d) Imidoäther . . . 740
e) Amidine . . . 740
f) Hydrazidine . . . 741
g) Hydroxamsäuren . . . 741
h) Amidoxime . . . 742

Seite

B. Umwandlung der Carbonsäuren in andersartige Verbindungen von gleichem oder höherem Kohlenstoffgehalt 742
1. Reduktion der Carboxylgruppe und verwandter Gruppen 742
2. Überführung der Carbonsäuren in Ketone und Aldehyde 743
3. Kohlensäureabspaltung durch Elektrolyse 744
4. Andere Methoden 745

C. Umwandlung der Carbonsäuren in andersartige Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalt 745
1. Direkte Eliminierung der Carboxylgruppe 745
2. Eliminierung der Carboxylgruppe infolge von intramolekularer Umlagerung 749
a) Hofmannsche Methode 749
b) Curtiussche Methode 750
3. Oxydative Spaltung von ungesättigten Säuren und von Ketosäuren 750

Tabellarische Übersicht der Darstellungsmethoden für Carbonsäuren 751

Die Gerbstoffe, bearbeitet von Prof. Dr. K. Freudenberg in Karlsruhe i. B. (mit 2 Abbildungen) 753

A. Einleitung 753
1. Der Gerbstoffbegriff 753
2. Einteilung der Gerbstoffe 754
Hydrolysierbare Gerbstoffe 755
Die kondensierten Gerbstoffe (mit zusammenhängendem Kohlenstoffgerüst) 755
3. Die einzelnen Gerbstoffe 756
a) Hydrolysierbare 756
Depside 756
Chlorogensäure 756
Digallussäure 756
Eichengerbstoff 756
Tannine 757
Glucogallin 757
Digalloylglucose 757
Hamamelitannin 757
Chebulinsäure 757
Türkisches Tannin 758
Chinesisches Tannin 758
Sumachgerbstoff 758
Ellagengerbstoffe 758
b) Kondensierte 759
Maclurin 759
Catechine 759
Aromadendrin 760
Colain und Colatein 760
Cacaol 760
Cyanomaclurin 760
Quebrachogerbstoff 760
Pistaciagerbstoff 760
Eichengerbstoff 760

B. Analytischer Teil 761
1. Nachweis und Kennzeichnung 761
Assoziationsverbindungen 761
Metallsalze 762
Farbenreaktionen mit Metallen 763

Seite

Einzelne Reaktionen . . . 764
Molekulargewicht . . . 765
Optische Aktivität . . . 766
Acidität . . . 766
Adsorption . . . 767
Selbstkondensation . . . 767
2. Gewinnung. Analyse . . . 768
Gewinnung . . . 768
Analyse . . . 772
3. Abbau . . . 773
Abbau durch Säuren . . . 773
Abbau durch Alkalien . . . 774
Abbau durch Enzyme . . . 775
Bereitung der Tannase . . . 776
Abbau durch Oxydation . . . 777
4. Derivate . . . 778
Acetylierung, Acetylbestimmung, Abspaltung der Acetyle . . . 778
Methylierung. Abbau methylierter Gerbstoffe. Methoxylbestimmung 781
Carbomethoxyderivate . . . 783
Benzoylderivate . . . 783
Azoderivate . . . 783
C. Synthetische Methoden . . . 784
1. Estersynthesen . . . 784
Depside . . . 784
Ester mehrwertiger Alkohole und Zucker . . . 785
2. Glucosidsynthesen . . . 788
3. Kondensationen . . . 788

Halogenverbindungen, bearbeitet von Reg.-Rat Dr. R. Kempf, Chemisch-technische Reichsanstalt in Berlin (mit 6 Abbildungen) . . . 789

Einleitung . . . 789

I. Über die praktische Bedeutung der organischen Halogenverbindungen 789
A. Die Bedeutung halogenhaltiger organischer Stoffe in der Natur . . 789
B. Die Bedeutung organischer Halogenverbindungen im chemischen Laboratorium und in der Industrie . . . 791
a) Halogenhaltige organische Lösungsmittel . . . 791
b) Halogenhaltige organische Farbstoffe . . . 791
c) Halogenhaltige organische Arzneistoffe . . . 792
d) Organische Halogenverbindungen als Ausgangsstoffe bei organischen Synthesen . . . 792
e) Organische Halogenverbindungen in analytischer Anwendung . 792
II. Einteilung des behandelten Stoffgebietes . . . 793

Erster Teil: Einführung von Halogen in organische Verbindungen (Halogenieren) 794
Vorbemerkung . . . 794
Erster Abschnitt: Fluorieren . . . 796
Vorbemerkung . . . 796
Kapitel 1. Fluorierung mit Hilfe von Fluormetallen . . . 796
Kapitel 2. Fluorierung mit Hilfe von Fluorwasserstoff . . . 797
Zweiter Abschnitt: Chlorieren . . . 798
Vorbemerkung . . . 798
Kapitel 3. Chlorierung mit elementarem Chlor ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren . . . 799
1. Chlorierung mit fertig gebildetem (molekularem) Chlorgas . . . 799
Darstellung von Chlor nach Graebe . . . 799

Seite
a) Addition von ungesättigten Verbindungen 801
b) Substitution von Wasserstoff oder Halogen durch Chlor . . 803
c) Substitution anderer Gruppen durch Chlor 806
2. Chlorierung mit verflüssigtem Chlor 807
3. Chlorierung mit verdünntem oder gelöstem Chlorgas 807
4. Chlorierung mit Chlor in statu nascendi 809
5. Chlorierung mit Chlor unter erhöhtem Druck 812
6. Chlorierung mit Chlor unter vermindertem Druck 812
Kapitel 4. Chlorierung mit elementarem Chlor bei Gegenwart von Katalysatoren 812
I. Chlorierung mit Chlor bei Anwesenheit physikalisch wirkender Katalysatoren 813
1. Wärme 813
2. Licht 814
3. Dunkle elektrische Entladungen 815
II. Chlorierung mit Chlor bei Anwesenheit chemisch wirkender Katalysatoren 816
1. Eisen und Eisensalze 816
2. Aluminium und Aluminiumchlorid 817
3. Jod 817
4. Schwefel und Schwefelverbindungen 818
5. Antimonchlorür oder -chlorid 818
6. Molybdän-pentachlorid 819
7. Phosphor-pentachlorid 819
Kapitel 5. Chlorierung mit chlorhaltigen Verbindungen 819
I. Addition von chlorhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper 820
1. Salzsäure 820
2. Unterchlorige Säure 821
3. Phosgen ($COCl_2$) 822
4. Nitrosylchlorid (NOCl) 822
II. Substitution von Wasserstoff durch Chlor mittels chlorhaltiger Verbindungen 822
1. Phosphor-pentachlorid 822
2. Antimon-pentachlorid 823
3. Phosgen 824
4. Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure 824
Darstellung von Chlorsulfonsäure und Sulfurylchlorid 824
5. Thionylchlorid ($SOCl_2$) 827
6. Unterchlorige Säure und ihre Salze 827
7. Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) 829
8. Nitrosylchlorid (NOCl) oder Stickoxyd (NO) und Chlor . . 830
Darstellung von Stickoxyd 830
9. Dichlor-harnstoff 831
III. Substitution von Sauerstoff und von Hydroxylgruppen durch Chlor mittels chlorhaltiger Verbindungen 832
1. Salzsäure (auch bei Gegenwart wasserbindender Stoffe) . . . 832
Entwicklung gasförmiger Salzsäure 832
2. Phosgen ($COCl_2$) 834
3. Phosphor-trichlorid 834
4. Phosphor-oxychlorid 835
5. Phosphor-pentachlorid 836
6. Thionylchlorid ($SOCl_2$) 839
7. Schwefelchlorür 840
8. Benzol-sulfochlorid (und Homologe) 840
IV. Substitution anderer Gruppen, insbesondere der Nitro- und Sulfosäuregruppe 841
1. Phosphor-pentachlorid 841
2. Thionylchlorid 842
V. Ersatz von Brom oder Jod durch Chlor 842

Seite

Dritter Abschnitt: Bromieren 843

Vorbemerkung 843

Kapitel 6. Bromierung mit elementarem Brom ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren 843

I. Bromierung mit flüssigem, unverdünntem Brom 843
1. Addition von Brom an ungesättigten Verbindungen 844
2. Substitution von Wasserstoff oder Jod durch Brom 847
a) Direkte Einwirkung von Brom auf ungelöste Substanzen. 847
b) Direkte Einwirkung von Brom auf gelöste Substanzen . . 847
3. Ersatz der Sulfo- und Nitrosogruppe durch Brom 851
II. Bromierung mit gelöstem Brom 851
1. Bromierung mit Brom in wäßrigen Lösungen 852
2. Bromierung mit Brom in alkoholischen Lösungen 853
3. Bromierung mit Brom in eisessigsaurer Lösung 854
4. Bromierung mit Brom in Mineralsäuren 854
5. Bromierung mit Brom in halogenhaltigen organischen Lösungsmitteln 854
6. Bromierung mit Brom in sonstigen Lösungsmitteln 855
III. Bromierung mit Brom in statu nascendi 856
IV. Bromierung mit dampfförmigem Brom 859
1. Bei gewöhnlichem Druck 859
2. Bei erhöhtem Druck 860

Kapitel 7. Bromierung mit elementarem Brom unter Zusatz eines Katalysators 862

Kapitel 8. Bromierung mit bromhaltigen Verbindungen 864

I. Addition von bromhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper 864
1. Bromwasserstoff 864
Darstellung von trockenem Bromwasserstoff nach Houben und Boedler 865
2. Unterbromige Säure 866
II. Substitution von Wasserstoff oder Halogen durch Brom mittels bromhaltiger Verbindungen 867
1. Schwefelbromür (S_2Br_2) 867
2. Bromwasserstoffsäure und ihr Cuprosalz 867
3. Unterbromige Säure 868
Bereitung einer wässerigen Lösung von unterbromiger Säure 869
4. Nitrosylbromid (NOBr) oder Stickoxyd (NO) und Brom . . 869
Waldensche Umkehrung 869
5. Organische Bromverbindungen 870
III. Substitution von Hydroxyl oder von Sauerstoff durch Brom mittels bromhaltiger Verbindungen 871
1. Bromwasserstoff 871
2. Phosphorbromide (bzw. Brom und Phosphor) 871
a) Brom und Phosphor 872
b) Phosphor-tribromid 873
c) Phosphor-pentabromid 874

Vierter Abschnitt: Jodieren 875

Vorbemerkung 875

Kapitel 9. Jodierung mit elementarem Jod ohne Zusatz eines Oxydationsmittels 876

I. Substitution von Wasserstoff durch elementares Jod 876
1. Jodierung mit festem Jod 876
2. Jodierung mit Jod in statu nascendi 877
3. Jodierung mit gelöstem Jod 879
a) Jodierung mit wäßriger Jod-Jodkalium-Lösung 880
b) Jodierung mit alkoholischer Jodlösung 882

Seite

II. Addition von Jod an mehrfache Bindungen 883
1. Jodierung mit festem Jod 883
2. Jodierung mit gelöstem Jod 883
a) Jodierung mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung 883
b) Jodierung mit alkoholischer Jodlösung 883
c) Jodierung mit benzolischer Jodlösung 884
III. Substitution von Carboxyl durch Jod 884

Kapitel 10. Jodierung mit elementarem Jod bei Gegenwart eines Oxydationsmittels 884

Vorbemerkung 884
1. Jod und Jodsäure 885
2. Jod und Quecksilberoxyd 885
3. Jod und rauchende Schwefelsäure (Juvaltasches Halogenierungsverfahren) 887
4. Jod und Persulfat 887
5. Jod und Salpetersäure 888

Kapitel 11. Jodierung mit jodhaltigen Verbindungen 888

I. Addition von jodhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper 888
1. Jodwasserstoff 888
2. Unterjodige Säure 889
3. Chlorjod (ClJ) 889
II. Substitution von Wasserstoff durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen 890
1. Chlorjod 890
Darstellung von Monochlorjod 890
2. Alkali-hypojodit 891
3. Jodwasserstoffsäure 893
4. Jodsäure 893
5. Jodstickstoff bzw. Jod in Gegenwart von Ammoniak . . . 893
III. Substitution von Hydroxylgruppen durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen 894
1. Jodwasserstoff 894
2. Phosphorjodid 895
3. Phosphor und Jod 895
IV. Substition von Chlor oder Brom durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen 896
1. Jodwasserstoff 896
2. Jodwasserstoffsaure Salze 898
a) Kaliumjodid 898
b) Natriumjodid 900
V. Substitution anderer Gruppen durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen 901

Zweiter Teil: Qualitative und quantitative Bestimmungsmethoden für organisch gebundenes Halogen 902

Kapitel 12. Qualitativer Nachweis von Halogen in organischen Substanzen 902

Kapitel 13. Quantitative Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen 904

Dritter Teil: Dehalogenieren im engeren und im weiteren Sinne 909

Kapitel 14. Eliminierung von Halogen aus organischen Verbindungen (Dehalogenieren im engeren Sinne) 909

Kapitel 15. Austausch von Halogen gegen andere Elemente oder gegen Atomgruppen (Dehalogenieren im weiteren Sinne) 913

I. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff 914
II. Ersatz von Halogen durch die Hydroxylgruppe (Hydrolysieren) 914

Seite

III. Ersatz von Halogen durch die Alkoxylgruppe 918
IV. Ersatz von Halogen durch die Nitrogruppe 919
V. Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe 919
VI. Ersatz von Halogen durch die Rhodan-, Arsinsäure- und Sulfosäure-Gruppe 920
VII. Ersatz von Halogen durch organische Reste unter Entstehung einer neuen Kohlenstoffbindung 920

Übersicht über die in dem Abschnitt „Halogenverbindungen" behandelten chemischen Umsetzungen 922

I. Darstellung und Reaktionen organischer Fluorkörper 922
II. Darstellung und Reaktionen organischer Chlorkörper 922
III. Darstellung und Reaktionen organischer Bromkörper 923
IV. Darstellung und Reaktionen organischer Jodkörper 924
V. Einige gemeinsame Reaktionen organischer Chlor-, Brom- und Jodkörper 925

Organische Schwefelverbindungen, bearbeitet von Dr.-ing. Wilhelm Steinkopf, a. o. Professor an der Technischen Hochschule in Dresden 926

I. Allgemeines 926
II. Mercaptane 935
Darstellung der Mercaptane 935
Reaktionen der Mercaptane 941
III. Sulfide oder Thioäther 948
Darstellung der Thioäther 948
Eigenschaften und Umsetzungen der Thioäther 951
IV. Sulfoniumverbindungen 953
Darstellung der Sulfoniumverbindungen 953
Eigenschaften und Reaktionen der Sulfoniumverbindungen 956
V. Disulfide 957
Darstellung der Disulfide 957
Eigenschaften und Umsetzungen der Disulfide 959
VI. Sulfoxyde und Sulfone 964
Darstellung der Sulfoxyde 964
Reaktionen der Sulfoxyde 967
Darstellung von Sulfonen 969
Reaktionen der Sulfone 972
VII. Sulfonsäuren und ihre Abkömmlinge 973
1. Alkyl- bzw. Arylsulfosäuren 974
Darstellung aliphatischer Sulfonsäuren 974
Darstellung aromatischer Sulfonsäuren 977
Reaktionen der Sulfonsäuren 982
Abkömmlinge der Sulfonsäuren 986
1. Sulfochloride 986
2. Reaktionen der Sulfochloride 987
a) Mit Ammoniak und Aminen 987
b) Sulfochinonbildung 989
3. Sulfinsäureanhydride 990
3. Sulfonsäureanhydride 990
4. Ester der Sulfonsäuren 991
a) Darstellung 991
b) Reaktionen 992
5. Sulfamide 993
6. Thiosulfonsäuren 994
2. Sulfaminsäuren 994
3. Thioschwefelsäuren 995

Seite
VIII. Sulfinsäuren 996
Darstellung der Sulfinsäuren 996
Reaktionen der Sulfinsäuren 999
Abkömmlinge der Sulfinsäuren 1001
IX. Sulfensäuren und ihre Chloride 1002
X. Thio- und Dithiosäuren 1006
Thiosäuren 1006
Carbithiosäuren 1009
Kohlensäurederivate 1010

Polymerisation und Depolymerisation, bearbeitet von Prof. Dr. H. Meerwein in Königsberg i. Pr. (mit 2 Abbildungen) 1013

A. Allgemeiner Teil 1013
1. Einleitung 1013
2. Konstitution polymerer Verbindungen 1015
3. Zusammenhang zwischen Konstitution und Polymerisationsneigung . 1017
4. Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit 1018
a) Durch Wärme 1018
b) Durch Licht 1019
c) Durch Katalysatoren 1020
d) Antikatalysatoren 1022
5. Änderungen der physikalischen Eigenschaften bei der Polymerisation 1023
6. Verbrennungswärmen polymerer Verbindungen 1023
7. Depolymerisation 1024
B. Spezieller Teil 1026
I. Verbindungen mit einer oder mehreren C = C-Gruppen 1026
1. Kohlenwasserstoffe 1026
2. Alkohole, Ester, Äther 1032
3. Aldehyde und Ketone 1032
4. Säuren und Säureabkömmlinge 1033
5. Ketene 1035
6. Heterocyclische Verbindungen 1036
II. Verbindungen mit einer C ≡ C-Gruppe 1037
III. Verbindungen mit einer oder mehreren C = O-Gruppen 1038
1. Aldehyde 1038
2. Dialdehyde 1042
3. Ketone 1043
4. Säurecyanide, α-Ketonsäurenitrile 1043
IV. Verbindungen mit einer C = S-Gruppe 1044
1. Thioaldehyde 1044
2. Thioketone 1045
V. Verbindungen mit einer C ≡ N- und C = N-Gruppe 1045
1. Dicyan 1046
2. Cyansäure 1046
3. Cyanamid 1047
4. Halogencyane 1048
5. Säurenitrile 1048
VI. Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoffatom 1049
VII. Verbindungen mit instabilem Ringsystem 1050
1. Äthylenoxyde 1050
2. Lactone 1051
3. Säureanhydride 1052
Nachweis der Abbildungen und Bezugsquellen 1053
Sachregister 1054
Autorenregister 1094

Verzeichnis der Literaturquellen und Abkürzungen.

A	Liebigs Annalen d. Chem.
A. Spl.	,, ,, Supplementbände.
A. Ak.	Anzeiger Akad. Wiss. Krakau.
Abd.	Abderhaldens biochem. Handlexikon.
Am. Ch.	American chemist.
A. ch.	Annales de chim. et de phys.
A. ch. an.	Am. Chim. anal.
A. F.	Arch. Farm. sperim.
A. f. A.	Arch. f. Anat. u. Physiol.
Ahr.	Ahrendssche Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge.
Allg.	Allgemeine Brauer- u. Hopfen-Zeit.
Am.	American chemical Journal.
Am. J. Phl.	Am. Journal of Physiologie.
Am. J. Phr.	,, ,, ,, Pharmacie.
Am. J. Sc.	,, ,, ,, Science.
Am. Soc.	Journal of the Americ. chem. Soc.
A. micr.	Annales de micrographie.
Anz.	Anz. Akad. Wiss. Krakau.
Ap.	Apotheker-Zeitung.
A. Past.	Annales de l'Institut Pasteur.
A. Ph.	Annalen d. Physik.
A. Phrm.	Ann. pharmac.
Apl.	Annali di Chim. Applic.
App.	Zeitschrift f. chem. Apparatenkunde.
A. Pth.	Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol.
Ar.	Archiv d. Pharmacie.
Ark.	Arkiv för Kemi, Min. och. Geol.
A. Sc.	Arch. Sciences phys. et nat. Genève.
A. s. esp.	Ann. soc. espanola Fis.
B.	Berichte d. deutsch. chem. Ges.
B. A. r. B.	Bull. Acad. royale Belg.
B. B.	Bulletin de la Soc. chim. de Belge.
Bi. J.	Biochem. Journal.
Bi. Z.	Biochem. Zeitschrift.
Bi. Zh.	,, Zentralhalle.
B. kl.	Berl. klinische Wochenschrift.
Bl.	Bulletin de la société chim. de Paris.
Bl. Rm.	Bull. de l'Acad. Roum.
Bl. Sucr.	Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.
Bol.	Bolletina Chim. Farm.
Bot.	Ber. d. d. bot. Gesellschaft.
B. phrm.	Berichte der deutschen pharmaceut. Ges.
B. phys.	,, ,, ,, physikal. Ges.

Br. m. J.	British med. Journal.
B. St.	Bulletin of The Bureau of Standard.
Btr.	Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol.
Bulet.	Buletinul societatii de sciente din. Bucuresci.
C.	Chemisches Zentralblatt.
C. G.	Cautchouc et Guttapercha.
Ch. A.	Chemische Apparatur
Ch. I.	Chemische Industrie.
Ch. N.	Chemical News.
Ch. W.	Chemisch Weekblad.
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung.
C. r.	Comptes rendus de l'Acad. des sciences.
C. s. b.	„ „ de la soc. de biologie.
D.	Dinglers polyt. Journal.
D. A. B.	Deutsches Arznei-Buch.
Det	Det Kgl. Danske Vid. Selskab.
D. m. W.	Deutsche medizin. Wochenschrift.
D. R. P.	Deutsches Reichs-Patent.
El.	Electrochemische Zeitschrift.
F.	Fermentforschung.
F. K.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden.
F. L.	Farm. Lid. Kristiania.
Fr.	(Fresenius') Zeitschrift für analyt. Chemie.
Frdl.	Friedländers Fortschritte d. Teerfarbenfabrikation.
F. Z.	Färber-Zeitung.
G.	Gazetta chimcia italiana.
Gl.	Gilberts Annalen.
Gm.	Gmelin's Handbuch d. org. Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—4 (1848—70) und Supplementband 1—2 (1867—68).
Grn.	Giornale Farm. Chim.
Grh.	Gerhardt, Traité de chimie organique. 4. Bände (1853—76).
Gum.	Gummi-Zeitung
H.	(Hoppe-Seyler's) Zeitschrift für physiol. Chemie.
H. c. A.	Helv. chim. Acta.
H. M.	Hans Meyer, Analyse u. Konstitution org. Verbb.
Instr.	Zeitschrift f. Instrumentenkunde.
Int.	Internat. Zeitschr. der phys. u. chem. Biologie.
J.	Jahresbericht der Chemie.
Jb. Phot.	Jahrb. d. Photogr.
Jb. V.	Jahrb. d. Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin.
J. Bi.	Journal Biol Chem.
J. ch. ph.	„ de chimie physique.
J. Ind.	„ Soc. Chem. Ind.
J. L.	„ für Landwirtschaft.
J. of an.	„ of anal. and appl Chemistry.
J. of I.	„ of Ind. and Engin. Chem.
J. of Ph. Ch.	„ of Physic. Chemistry.
J. of Phl.	„ of Physiologie.
J. phrm.	„ de pharm. et de chim.
J. pr.	„ für praktische Chemie.
J. Ra.	Jahrb. der Radioaktivität.
J. T.	Jahresbericht der Tierchemie.
K.	Kolloid-Zeitschrift.
Kch. Bh.	Kolloidchemische Beihefte.

Kö.	König, Chem. d. menschl. Nahr. u. Genußmittel.
Kon.	Koningl. Akad. Wetensch. Wisk. en Nat.
L. B.	Landolt-Börnstein-Roth, Physik.-chem. Tabellen. 4. Aufl. 1912.
L. C.	Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden.
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
Lw. Jbb.	Landwirtsch. Jahrbücher.
M.	Monatshefte für Chemie.
M.-J.	Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie.
M. L. Hg.	Mitt. Leb.-Mitt. Unters. u. Hyg. des Schweiz. Gesundh.-Amts.
Mm.	Memoirs Coll. Sc. Engin. Imp. Univ. Kioto.
M. Mt.	Mitt. d. Mat. Prüf.-Amts.
M. m. W.	Münchener medizinische Wochenschrift.
Mr.	Moniteur scientifique.
N.	Die Naturwissenschaften.
N. C.	Nuovo Cimento.
Nf.	Naturforscher.
Oe.	Österreichische Chemiker-Zeitung.
Öf.	Öfersigt af Finska Vetenskaps-Socieat. Fradings.
Ö. K.	„ „ Kongl. „ Akadem.
P.	Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie.
P. C. H.	Pharmaceutische Centralhalle.
Petl. J.	Pharmaceutical Journal.
Petr.	Petroleum.
Pfl.	Pflügers Archiv.
Phetl. R.	Pharmaceutical Review.
Phil. Fr.	Phil. Franc.
Phil. M.	Philos. Magazin.
Phil. Tr.	„ Transactions.
Phlp.	The Philippine Journ. of Science.
Phot. C.	Photogr. Correspondenz.
Phot. Wo.	Photogr. Wochenbl.
Phrm. J.	Pharmaceutisches Journal.
Phrm. P.	Pharmaceutische Post.
Phrm. W.	„ Weekblad.
Phrm. Z.	„ Zeitung.
Ph. Rv.	Physical Review.
Ph. Z.	Physikalische Zeitschrift.
Pr. Cambr.	Proc. Cambr. Philos. Soc.
Pr. Ir.	Proc. R. Irish Acad.
Proc.	Proceedings of the Chemical Society.
Pr. R. S.	Proceedings of the Royal Society.
R.	Referate der Berichte der deutschen chem. Gesellschaft.
Ra.	Le Radium.
Rec.	Recueil des travaux chim. des Pays-Bas.
Rep.	Repert. chim. pure.
Rev.	Revue generale des Sciences pures et appliquées.
Rnd.	Atti della reale Accademi dei Lincei (Rendiconti).
Rp. an.	Repert. f. analyt. Chemie.
Rva.	Revista de la Real Academia de ciencias de Madrid.
S.	Seifensieder-Zeitung.
S. Bi.	Soc. de Biologie.
Sc. Am.	Scientific American.
Sch.	Schultz, Chemie des Steinkohlenteers. 3. Aufl.
Schw.	Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.
Schwg.	Schweiggers Journal
Soc.	Journal of the chemical Society, London.

S. Pr.	Sitzungsberichte der Preuß. Akad. d. Wiss.
S. Sä.	Sitzungsberichte d. Sächs. Akad. d. Wiss.
St.	Staehler, Handb. d. Arb.-Meth.
The An.	The Analyst.
Th. U.	Thomsen, Unterss.
U.	Umschau.
Ul.	Ullmanns Encyklopädie d. techn. Chemie.
V. A.	Virchows Archiv.
V. G. Nf. Ä.	Verhandl. d. Ges. deutscher Naturf. u. Ärzte.
Vh.	„ „ deutschen phys. Ges.
W.	Annalen der Physik (früher Wiedemann, dann Drude).
W. Ak.	Wiener Akad. Berichte.
W. Br.	Wochenschrift f. Brauerei.
W. kl.	Wiener klinische Wochenschrift.
Z.	Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch.	„ „ anorganische Chemie.
Z. ang.	„ „ angewandte „
Z. Bi.	„ „ Biologie.
Z. B. Ch.	„ „ Biologie und Chemie.
Z. Bkt.	„ „ Bakterien- und Parasiten-Kunde.
Z. Br.	„ „ d. ges. Brauwesen.
Z. El.	„ „ Elektrochemie.
Z. F. I.	„ „ Farben-Industrie (früher f. Farben- u. Textil-Chemie).
Z. H. I.	„ „ Hyg. u. Inf.-Krankheiten.
Z. K.	„ „ die gesamte Kohlensäure-Industrie.
Z. Kld.	„ „ Chem. u. Industr. der Kolloide.
Z. Kr.	„ „ Krystallographie.
Z. N. G.	„ „ Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel.
Z. ö. Ap.	„ des allg. österr. Apoth.-Ver.
Z. ph. C.	„ für physikalische Chemie.
Z. Phsk.	„ „ Physik.
Z. Phsl.	Zentralblatt für Physiologie.
Z. t.	Zeitschrift für techn. Phys.
Z. U.	„ „ physik. u. chem. Unterricht.
Z. w. P.	„ „ wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie.
Z. Z.	„ „ Deutsche Zuckerindustrie.
Ж.	Journal der russischen physikalisch-chem. Gesellschaft.
At.-G.	Atomgewicht.
D.	Dichte (spez. Gewicht).
D^{16}	spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}/_{4}$	„ „ „ 20° bezogen auf Wasser von 4°.
DD.	Dampfdichte.
F.	Schmelzpunkt.
Kp.	Siedepunkt.
$Kp._{10}$	„ bei 10 mm Quecksilberdruck.
Mol.-G.	Molekulargewicht.
n.	normal.
rac.	racemisch.
v.	benachbart.

Die Hydroxylgruppe

bearbeitet von

Dr. **Joseph Gyr** in Basel.

(Mit 6 Abbildungen.)

II

Die einwertige Hydroxylgruppe — OH besteht aus dem zweiwertigen Sauerstoffatom, dessen eine Wertigkeit durch ein einwertiges Wasserstoffatom gesättigt ist.

Im folgenden wird nur die an einem Kohlenstoffatom haftende Hydroxylgruppe behandelt, das entweder mit Wasserstoff oder mit einem anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht. Dieser Definition entspricht das **alkoholische** und das **phenolische** Hydroxyl.

Über die Alkoxylgruppe vgl. S. 103.

Über das an CO haftende Hydroxyl vgl. „Carboxylgruppe" in diesem Bande ferner über Aldehyd- und Ketonalkohole vgl. „Kohlehydrate" in diesem Bande, über die SH-Gruppe vgl. „Schwefelverbindungen" im 4. Bande.

I. Erkennung.

A. Allgemeine Reaktionen der Hydroxylgruppe.

Zur Charakterisierung der Hydroxylgruppe benutzt man meistens die Bildung gut krystallisierender Säureester. Das gleiche Verfahren dient auch oft dazu, aus Gemischen mit anderen Körpern eine hydroxylhaltige Verbindung zu isolieren. In dem Ester kann der eingetretene Säurerest nach der Verseifung mitunter qualitativ nachgewiesen werden (Essigsäure), oder man bestimmt durch eine Elementaranalyse die Zusammensetzung des Esters. Zu bemerken ist jedoch, daß auch Amine oder Mercaptane nach einigen der hier gebräuchlichen Methoden eine Einführung des Säurerestes erfahren können.

Außer dem Essigsäure- und Benzoesäureester kommen für die Charakterisierung der Hydroxylgruppe vor allem Kohlensäurederivate in Betracht. Daneben sind noch einige andere Reaktionen für den Nachweis verwendbar.

1. Acetylieren. Die gebräuchlichsten Acetylierungsmittel sind: Eisessig, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid. Die Verwendungsarten dieser Acetylierungsmittel sind im allgemeinen folgende:

a) Eisessig, in der Wärme; wird seltener verwendet.

b) Acetylchlorid
   1. für sich allein oder in Benzollösung gekocht, bis Chlorwasserstoff verschwunden ist (siehe 2. Band S. 500);
   2. Acetylchlorid in ätherischer oder Benzollösung bei Gegenwart der einem Molekül entsprechenden Menge Alkalicarbonat (Claisensche Methode) (siehe 2. Band S. 501);
   3. Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (Einhornsche Methode; statt Pyridin auch Diäthylanilin[1]) (siehe 2. Band S. 502);
   4. bei tertiären Alkoholen, die direkt schwer mit Acetylchlorid reagieren, durch Überführung in die Halogenmagnesiumverbindungen und Einwirkung von Acetylchlorid auf diese. Methode von Houben (vgl. 2. Band S. 499).

c) Essigsäureanhydrid (vgl. 2. Band S. 497)
   1. kalt oder warm für sich allein oder in Lösungsmitteln, wie Eisessig, Aceton, Chloroform, Äther, Ligroin, Benzol, Toluol, Nitrobenzol;
   2. Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat; Liebermannsche Methode;
   3. Essigsäureanhydrid bei Gegenwart einer kleinsten Menge konz. Schwefelsäure[2]);
   4. Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin.

Die technische Verarbeitung der *Cellulose* zu *Acetylcellulose* geschieht, indem man die durch mäßige Einwirkung von Alkalien, Säuren und Oxydationsmitteln erzielten, als Hydratcellulose oder Hydrocellulose bezeichneten Umwandlungsprodukte der Cellulose mit Acetylchlorid und Zink- oder Magnesiumacetat oder mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure behandelt[3]).

In dem durch das Acetylieren erhaltenen isolierten Ester, der selbstverständlich nicht durch Essigsäure verunreinigt sein darf, wird auf das Vorhandensein der Acetylgruppe geprüft, indem man mit Alkali verseift, das Verseifungsprodukt mit Schwefelsäure ansäuert, die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf übertreibt und durch ihre Reaktionen nachweist (Essigester, Kakodylgeruch, Rotfärbung mit Eisenchlorid).

Das Acetylieren ist mitunter ein sehr bewährtes Mittel, um im Laufe einer Reaktion (z. B. Reduktion) entstehende Hydroxylverbindungen, die sonst weiteren Veränderungen (z. B. Oxydation oder Umlagerung) unterliegen würden, zu fassen.

Anthrachinon z. B., in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat mit Zinkstaub reduziert liefert die beständige Diacetverbindung des *9,10-Dioxyanthracens*

---

[1]) F. Ullmann und G. Nadai, B. *41*, 1870 (1908).

[2]) Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 3. Aufl. 1916, S. 524.

[3]) Vgl. Ost, Z. ang. *24*, 1304, 1307 (1911). — Eichengrün, Z. ang. *24*, 1306 (1911).

$C_6H_4\langle^{C(OCO\cdot CH_3)}_{C(OCO\cdot CH_3)}\rangle C_6H_4$, während das nicht acetylierte Dioxyanthracen sich leicht wieder in das Ausgangsprodukt zurückoxydiert[1]).

Benzil, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, in Gegenwart von Essigsäureanhydrid reduziert, gibt die Diacetverbindung des *Dioxystilbens* $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot COCH_3 \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot COCH_3 \end{matrix}$, während das nicht acetylierte Dioxystilben sich in das stabilere isomere *Benzoin* umlagern würde[2]).

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot OH \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO \\ | \\ C_6H_5\cdot CH\cdot OH \end{matrix}$$

2. Benzoylieren. Benzoylierungsmittel ist Benzoylchlorid. Dieses wird verwendet:

a) selten für sich allein oder in indifferenten Lösungsmitteln (Aceton, Chloroform, Äther, Xylol, Ligroin);
b) häufiger in wässeriger Lösung bei Gegenwart von 10%igem Alkali. Schotten-Baumannsche Methode (siehe 2. Band S. 501);
c) in ätherischer oder Benzollösung bei Gegenwart von trockenem Alkalicarbonat oder in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Methode von Claisen;
d) bei Gegenwart kleinster Mengen konz. Schwefelsäure[3]);
e) in Pyridinlösung (Dimethylanilin oder anderen tertiären Basen, siehe 2. Band S. 502[4])).

Für halogen- und stickstofffreie Substanzen dürfte es sich mitunter empfehlen, mit p-Brombenzoylchlorid[5]) oder m-Nitrobenzoylchlorid[6]) zu verestern und in den isolierten Produkten auf Brom bzw. Stickstoff zu prüfen.

Zu bemerken ist, daß sowohl beim Acetylieren wie beim Benzoylieren die verschieden gebundenen Hydroxyle auch verschieden leicht verestert werden.

1,1-Diphenylglycerin, $(C_6H_5)_2 = C(OH) - CH(OH) - CH_2OH$ gibt mit Acetylchlorid in Pyridinlösung oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur ein Diacetat, $(C_6H_5)_2 = C(OH) - CH(O\cdot COCH_3) - CH_2O\cdot COCH_3$, indem das tertiäre Hydroxyl unangegriffen bleibt; ebenso bildet sich mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung nur das entsprechende Dibenzoat[7]).

Im *1,1-Diphenylduleit* zeigt sich das tertiäre Hydroxyl der Acetylierung ebenfalls unzugänglich[8]).

Um in mehrwertigen Alkoholen und in Zuckern nur eine teilweise Benzoylierung zu erzielen, kann man die Acetonverbindungen dieser Körper der Einwirkung von Benzoylchlorid (bei Gegenwart von Chinolin) unterwerfen und nachträglich die Acetongruppe abspalten[9]). Eine teilweise

---

[1]) Liebermann, B. *21*, 435, 1172 (1888).
[2]) Thiele, A. *306*, 142 (1899); Nef, A. *308*, 289 (1899).
[3]) Reverdin, H. c. A. *1*, 205 (1918); *2*, 729 (1919).
[4]) Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 3. Aufl. 1916. S. 550. [5]) F. Loring Jackson u. G. W. Rolfe, Fr. *29*, 358 (1890).
[6]) Claisen u. Thompson, B *12*, 1943 (1879). — V. Meyer u. Altschul, B. *26*, 2758 (1983). [7]) Paal, B. *49*, 1567 (1916).
[8]) Paal, B. *49*, 1585 (1916).
[9]) E. Fischer, B. *48*, 266 (1915); *49*, 289 (1916).

Benzoylierung kann außerdem noch dadurch erreicht werden, daß man zuerst das Acetonprodukt acetyliert, dann Aceton teilweise abspaltet, nun benzoyliert und schließlich Acetyl abspaltet (Acetyl hydrolysiert sich leichter als Benzoyl)[1]).

Dibenzoylglucose läßt sich z. B. auf folgendem Wege gewinnen:

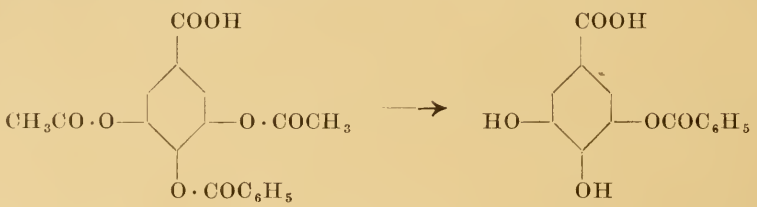
$$\underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{Aceton}} \underset{\text{Diacetonglucose}}{C_6H_8O_6(C_3H_6)_2} \xrightarrow{\text{Essigsäureanhydrid + Pyridin}} \underset{\text{Acetyldiacetonglucose}}{C_6H_7O_6(C_3H_6)_2 \cdot C_2H_3O}$$

$$\xrightarrow{\text{verd. } H_2SO_4 \text{ in Alkohol}} \underset{\text{Acetyl-monoacetonglucose}}{C_6H_9O_6(C_3H_6) \cdot C_2H_3O} \xrightarrow{\text{Benzoylchlorid + Pyridin}}$$

$$\underset{\text{Acetyl-dibenzoyl-acetonglucose}}{C_6H_7O_6(C_3H_6)(C_7H_5O)_2 \cdot C_2H_3O} \xrightarrow{\text{verd. } H_2SO_4 \text{ in Aceton}} \underset{\text{Dibenzoylglucose}}{C_6H_{10}O_6(C_7H_5O)_2}.$$

Bei der teilweisen Verseifung *acylierter Phenolcarbonsäuren* ist wiederholt eine Wanderung von Acyl beobachtet worden.

4-Benzoyl-3.5-diacetylgallussäure, z. B. gelinde verseift (z. B. mit verdünnter Salzsäure in essigsaurer Lösung kurz erhitzt oder mit Ammoniak in der Kälte oder mit schwach basischen Salzen, wie Natriumacetat behandelt) gibt nicht 4-Benzoylgallussäure, sondern *3-Benzoylgallussäure*[2]).



Eine Wanderung von Acyl (Acetyl und Benzoyl) vom Sauerstoffatom zum Stickstoffatom findet statt bei den Sauerstoff-Estern der *o-Aminophenole* und *o-Oxybenzylamine*, wenn die Acidität des sauren Restes und die Basizität der stickstoffhaltigen Gruppe genügend stark sind[3]).

3. Verestern mit Sulfosäurechloriden.

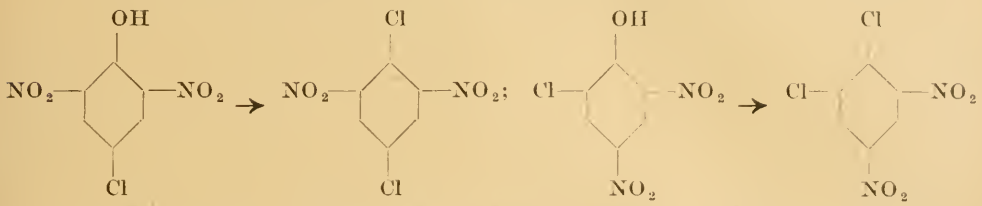
Benzolsulfochlorid, $C_6H_5SO_2Cl$, kann wie Benzoylchlorid ebenfalls nach der Schotten-Baumannschen Methode zur Reaktion gebracht werden. In dem erhaltenen Ester läßt sich der Schwefel nachweisen. — Man arbeitet gelegentlich auch so, daß man z. B. dem Gemisch von Phenol und Benzolsulfochlorid Zinkstaub oder Chlorzink zufügt und erwärmt[4]). — Noch gebräuchlicher als Benzolsulfochlorid ist das technisch leicht zugängliche und billige p-Toluolsulfochlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$, das man leicht mit Benzol reinigen kann oder auch, indem man es in einem Teil Aceton löst und unter Rühren in Eiswasser tropfen läßt. Man verwendet es meist in Benzollösung (auch in wässeriger Lösung unter Zusatz von wenig Benzol) und bei Gegenwart von Ätznatron, Soda oder auch Diäthylanilin (analog der Schotten-Baumannschen resp. Einhornschen Benzoylierungsmethode). Die Toluolsulfosäureester sind leicht mit kalter konz. Schwefelsäure verseifbar[5]). — Zu bemerken ist jedoch, daß in Polynitroverbindungen

---

[1]) E. Fischer und Noth, B. *51*, 312 (1918).
[2]) E. Fischer, Bergmann und Lipschitz, B. *51*, 45 (1918).
[3]) Auwers, A. *332*, 159 (1904); *364*, 147 (1909).
[4]) Krafft und Roos, B. *26*, 2823 (1893); Heffter, B. *28*, 2261 (1895).
[5]) Ullmann, A. *332*, 62 (1904); B. *41*, 1872 (1908); *42*, 2546 (1909).

zu einer Nitrogruppe orthoständiges Hydroxyl beim Behandeln mit Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin durch Chlor ersetzt werden kann[1]).

So vollziehen sich z. B. statt einer Toluolsulfierung folgende Umsetzungen:



Darstellung von p-Toluolsulfosäuremethylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2CH_3$. 190 g p-Toluolsulfochlorid, fein gepulvert, werden mit 150 g Methylalkohol bei 0° übergossen. Unter Rühren läßt man langsam 115 g Natronlauge (40° Be′) zutropfen, derart, daß die Temperatur höchstens auf 8° steigt. Man läßt noch etwa 10 Stunden rühren, gießt dann auf ein Gemisch von Eis und Wasser. Der Ester fällt fest aus: er wird gesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Alkali entfernt ist. Der Rohester wird geschmolzen, durch ein trockenes Filter im Heißwassertrichter filtriert, dann unter vermindertem Druck destilliert. Destillationstemperatur ca. 176° bei 11 mm Druck. Schmp. 28°.

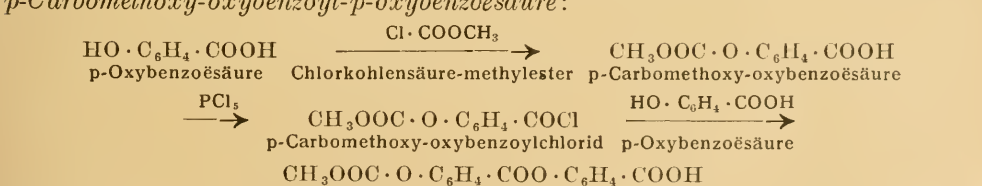
Der Toluolsulfosäuremethylester besitzt eine allgemeine Verwendbarkeit zum Methylieren an Stelle des giftigen Dimethylsulfates[2]).

4. Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren[3]).

Manche Synthesen, für welche Benzoylchlorid verwendet wird, lassen sich mit den Carbomethoxyderivaten der Phenolcarbonsäuren ausführen. Die Herstellung der letzteren bietet selbst schon ein wichtiges Beispiel der Veresterung des Phenolhydroxyls.

Die Chloride der Phenolcarbonsäuren sind auf dem gewöhnlichen Wege nicht leicht darstellbar, weil die Phosphorchloride nicht allein das Carboxyl, sondern auch die Phenolhydroxyle angreifen. *Man verwandelt deshalb die Phenole durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf ihre kalte alkalische Lösung zunächst in die Carbomethoxyderivate, die nun in normaler Weise bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid (entweder durch gelindes Erwärmen oder bei empfindlichen Substanzen durch Schütteln von Säure und Pentachlorid mit trockenem Chloroform) die entsprechenden Säurechloride liefern. Letztere lassen sich wie Benzoylchlorid für die Veresterung und andere Synthesen gebrauchen.*

So gelangt man von der p-Oxybenzoësäure auf folgendem Wege zur *p-Carbomethoxy-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure*:



[1]) Ullmann und Saué, B. *44*, 3731 (1911), D. R. P. 199318.

[2]) Ullmann und Wenner, A. *327*, 120 (1903).

[3]) E. Fischer, B. *41*, 2875 (1908); B. *42*, 215 1015 (1909); A. *371*, 306 (1910); A. *372*, 32 (1910). — E. und H. Fischer, B. *46*, 1138 (1913); *47*, 771 (1914). — E. Fischer und Freudenberg, B. *45*, 915, 2709 (1912); *46*, 1116 (1913); A. *384*, 234 (1911); *372*, 234 (1910); E. Fischer und Hoesch, A. *391*, 347, 352 (1912); E. Fischer und Rapaport, B. *46*, 2389 (1913); E. Fischer und Strauß, B. *46*, 2400 (1913); E. Fischer und Pfeffer A. *389*, 198 (1912). Zusammenfassender Vortrag von E. Fischer, B. *46*, 3255 (1913).

Die Carbomethoxyverbindungen gehen bei vorsichtigem Verseifen mit kaltem verdünntem Alkali oder durch wässeriges Ammoniak in die entsprechenden Oxyderivate über, und indem man an ihnen die Kuppelung weiterführt, gelangt man zum Aufbau langer Ketten; z. B. wurde auf diese Weise die *Tri-Oxybenzoyl-Oxy-benzoësäure*[1])

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

gewonnen. Der für die Reaktion verwendete Chlorkohlensäuremethylester (Chlorameisensäuremethylester) läßt sich z. B. nach folgendem Verfahren gewinnen:

Darstellung von Chlorameisensäuremethylester[2]) $Cl — COO\,CH_3$. *Man läßt Methylalkohol tropfenweise in flüssiges Phosgen, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen und durch Kältemischung gekühlten Kolben befindet, einfließen. Die Einwirkung ist sehr heftig: jeder Tropfen Methylalkohol löst sich mit zischendem Geräusch, während gleichzeitig Ströme von Methylchlorid entweichen. Nach beendeter Reaktion gießt man in Wasser, wäscht den Ester und troeknet mit Chlorcalcium. Das Rohprodukt siedet zwischen 69—71°. Durch fraktionierte Destillation läßt es sich weiter reinigen und siedet dann bei 71.4°.*

Die Ausbeuten an Ester sollen noch verbessert werden (bis 90%), wenn man in den mit Eis gekühlten Kolben, in den das Phosgen geleitet wird, Kohle in Erbsengröße gibt und den Alkohol Tropfen für Tropfen auf diese fallen läßt. Die Kohle absorbiert große Mengen Phosgen und bringt es in Reaktion. Die Verwendung von wasserfreiem Alkohol ist hierbei unnötig[3]).

Darstellung von Chlorameisensäureäthylester[4]) $Cl — COOC_2H_5$. *In eine Mischung von 460 Teilen absolutem Äthylalkohol und 1210 Teilen Dimethylanilin, verdünnt mit dem gleichen Volumen trockenen, alkoholfreien Äthers, leitet man unter Rühren und Kühlen 990 Teile Phosgen ein und läßt einige Zeit stehen. Sobald der Geruch des Kohlenoxychlorids verschwunden ist und salzsaures Dimethylanilin sich abgeschieden hat, ist der Prozeß beendet. Es wird mit Wasser, dem etwas verdünnte Salzsäure beigefügt ist, gewaschen; die Ätherlösung wird getrocknet und hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels reinen Chlorameisensäureäthylester vom Siedepunkt 93° in nahezu quantitativer Ausbeute.*

Darstellung von p-Carbomethoxy-Oxybenzoësäure[5]). Zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g p-Oxybenzoësäure in 65 ccm n.-Natronlauge (2 Mol.) gibt man unter starkem Schütteln 3.8 g chlorkohlensaures Methyl (1,1 Mol.) in 2—3 Portionen. Der größte Teil des Chlorids verschwindet sofort; der Überschuß wird nur langsam verseift. Man säuert mit verdünnter Salzsäure an. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen in Aceton gelöst. Auf Zusatz von heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung krystallisiert die Verbindung in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die Carbomethoxylgruppe scheint nach dem angegebenen Verfahren von solchen Phenolhydroxylen, welche in Orthostellung zum Carboxyl stehen, nicht aufgenommen zu werden (z. B. nicht in der Salicylsäure); doch gelingt die Carbomethoxylierung auch an der orthoständigen Hydroxylgruppe unter Anwendung von tertiären Basen, z. B. Dimethylanilin, statt der Alkalien[6]).

[1]) Diese Bezeichnung und der Sammelname „Depside" (von $\delta\acute{\epsilon}\psi\omega$ = gerben) für solche Verbindungen wurde von E. Fischer vorgeschlagen. „Die Nomenklatur läßt sich dann derjenigen der Polysaccharide und Polypeptide nachbilden, indem man nach der Zahl der Phenolcarbonsäuren, die im Molekül enthalten sind, Di-, Tri- und Tetradepside usw. unterscheidet." [2]) Hentschel, B. *18*, 1177 (1885).

[3]) Capelli, G. *50*, II, 8 (1920); C. *1921*. I. 2. 75; vgl. auch Herronet. Franz. Pat. 497467.

[4]) Bayer, D. R. P. 117624, 118536, 118537; Frdl. *6*, 1164, 1165, 1166.

[5]) E. Fischer, B. *41*, 2877 (1908).

[6]) F. Hofmann, Am. Pat. 639174 (1899); E. Fischer, B. *42*, 218 (1909).

Da hierbei mitunter mit einem Überschuß an Chlorkohlensäuremethylester und Dimethylanilin gearbeitet werden muß, können sich unter Umständen indifferente Produkte, wahrscheinlich säureanhydridartiger Natur bilden. Diese lassen sich aber in Aceton-Lösung mittels Bicarbonat zerstören, ohne daß die Carbomethoxygruppe abgespalten wird[1]).

Die genannte Modifikation der Verwendung von Dimethylanilin statt Alkali gestattet auch die Carbomethoxylierung von aliphatischen Oxycarbonsäuren.

Darstellung von Carbomethoxy-glykolsäure, $CH_3O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$[2]). 10 g trockene, feingepulverte Glykolsäure werden in 100 ccm trockenem Chloroform angeschlämmt und unter Kühlung durch Kältemischung mit 16 g Dimethylanilin (1 Mol.) und 12,4 g Chlorkohlensäuremethylester (1 Mol.) versetzt. Beim kräftigen Schütteln geht die Glykolsäure unter geringer Wärmeentwicklung allmählich in Lösung. Nachdem wieder stark abgekühlt ist, gibt man zur Reaktionsmasse abermals 16 g Dimethylanilin und 12,4 g Chlorkohlensäureester und nach Verlauf von etwa 20 Minuten ein drittes Molekül Base und Chlorid hinzu. Man läßt 1—1½ Stunden im Eiswasser stehen, schüttelt das Dimethylanilin mit eiskalter überschüssiger Salzsäure aus, wäscht mit Wasser und dampft im Vakuum bei 30—35° ein. Der ölige Rückstand wird in 30 ccm Aceton gelöst, allmählich mit 40 ccm ca. 25%iger wäßriger Kaliumbicarbonat-Lösung versetzt und damit unter Kühlen geschüttelt. Die Bicarbonat-Lösung wird ausgeäthert, mit Salzsäure angesäuert und die Carbomethoxyglykolsäure mehrmals ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und im Hochvakuum destilliert. Sdp. 112° bei 0,6 mm Druck. Schmp. der Säure 33—34°.

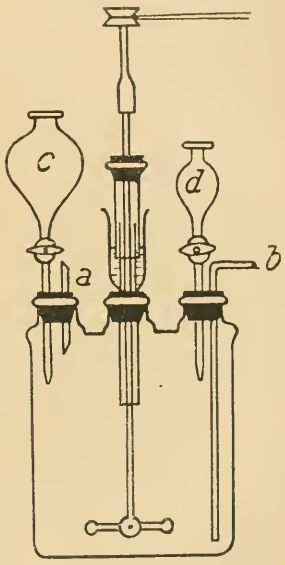


Abb. 1.

Bei Polyphenolcarbonsäuren können sämtliche Hydroxyle verestert werden; doch gelingt bei Verwendung der entsprechenden Menge Ester auch eine partielle Carbomethoxylierung.

Darstellung der Tricarbomethoxygallussäure $[CH_3 \cdot OOC \cdot O]_3 \cdot C_6H_2 \cdot COOH$[3]). Man bringt 80 g Gallussäure in eine Woulfsche Flasche (Abb. 1) und verdrängt die Luft durch einen ziemlich starken Wasserstoffstrom, der durch die Röhren a und b geht. Durch das Trichterrohr c läßt man hierauf 400—500 ccm kaltes Wasser und, nachdem durch Schütteln die Gallussäure gut aufgeschlämmt ist, 422,5 ccm stark gekühlte 2 n-Natronlauge (2 Mol.) zufließen. Durch Rühren mittels der Turbine entsteht bald klare Lösung. Unter guter Kühlung durch eine Kältemischung gibt man alsdann 44 g (36,3 ccm) Chlorkohlensäuremethylester (1,1/10 Mol.) durch das Trichterrohr d allmählich und unter möglichst starkem Rühren zu. Das Chlorid verschwindet sehr schnell. Hierauf läßt man von neuem 425,5 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) zufließen und allmählich abermals 44 g Chlorid. Schließlich wiederholt man die Operation noch einmal. Die ganze Reaktion dauert so ungefähr 15—20 Minuten. Die klare Lösung wird alsdann in ein Standgefäß gegossen und mit ca. 150 ccm 5 n-Salzsäure angesäuert. Das zunächst ausfallende Öl wird bald fest. Ausbeute 80—85% der Theorie. Durch Lösen in der 4—6fachen Menge Aceton oder Alkohol, Schütteln mit etwas Tierkohle, Filtrieren und Zusatz von Wasser erhält man das Produkt in weißen dünnen Prismen. Schmp. 136—141°.

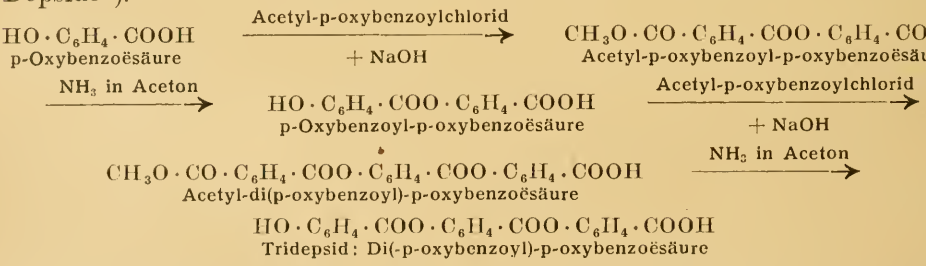
Darstellung von Carbomethoxy-oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure[4]). Zu einer gut gekühlten Lösung von 3,65 g p-Oxybenzoësäure (1 Mol.) in 23,4 ccm n-Natronlauge

[1]) E. Fischer und Strauß. B. *46*. 2400 (1913).
[2]) E. und H. Fischer. B. *47*. 771 (1914).
[3]) E. Fischer. B. *41*. 2882 (1908).
[4]) E. Fischer. B. *42*. 216 (1909).

(1 Mol.) und etwas Wasser gibt man im Verlauf von etwa ½ Stunde abwechselnd in je 5 Portionen eine Lösung von 5 g p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid[1]) (1 Mol.) in 50 ccm Äther und 23,3 ccm n-Natronlauge unter anhaltendem starken Schütteln. Es scheidet sich das Natriumsalz des Kuppelungsproduktes krystallinisch ab. Es wird abgesaugt, getrocknet, in ziemlich viel heißem Essigester suspendiert und tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis klare Lösung entstanden ist. Die von der wäßrigen Schicht getrennte Essigesterlösung scheidet beim Abkühlen die Krystalle des Reaktionsproduktes ab. Ausbeute, nach nochmaligem Krystallisieren aus Essigester 90% der Theorie.

Darstellung von m-Digallussäure $(OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot COOH$[2]). 37,8 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid (aus obiger Tricarbomethoxygallussäure und Phosphorpentachlorid erhalten) werden in 150 ccm trockenem reinem Aceton aus Bisulfit gelöst und die Flüssigkeit in sechs gleiche Teile geteilt, ferner stellt man bereit 1 l n-Natronlauge, die in einem 2 l-Kolben mit Wasserstoff gesättigt und auf 10° abgekühlt ist. Jetzt werden 10 g feingesiebte Carbonylo-gallussäure (siehe Darstellung S. 101) in einem Erlenmeyer-Kolben von ½ l Inhalt mit 20 ccm reinem Aceton übergossen, das Gefäß durch eine Kältemischung gekühlt und die Säure durch rasches Zutropfen von 48 ccm n-Kalilauge unter gleichzeitigem Turbinieren fast vollständig in Lösung gebracht. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf —5° gesunken ist, fügt man sofort 20 ccm kalte n-Kalilauge und unmittelbar hinterher eine Portion Chloridlösung (6,3 g Tricarbomethoxygalloylchlorid in 25 ccm Aceton) zu. Man kühlt unter Rühren wieder unter 0°, gibt 17 ccm n-Kalilauge und sofort die zweite Chloridlösung, nach einigen Minuten wiederum 17 ccm Kalilauge und die dritte Portion Chlorid dazu. Die neutrale Lösung wird filtriert. Nun wiederholt man die geschilderte Operation mit neuen 10 g Carbonylogallussäure. Die vereinigten Filtrate läßt man in die bereitgestellte n-Natronlauge, durch die ein Wasserstoffstrom durchgeht, einfließen. Die Temperatur steigt auf 20°; nach 40 Minuten versetzt man mit 95 ccm 2 n-Salzsäure. Man gießt auf 400 g reines Chlornatrium, schüttelt dreimal mit je 250 ccm Essigäther. Die Essigätherlösung wird unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft, mit 250 ccm Wasser aufgenommen, der Rest von Essigäther im Vakuum verjagt, mit Tierkohle gekocht und abgekühlt. Das ausfallende Rohprodukt wird aus Wasser umkrystallisiert.

An Stelle der carbomethoxylierten Phenolcarbonsäuren lassen sich auch acetylierte Phenolcarbonsäuren für die Synthese von Depsiden verwenden, so z. B. für die Synthese der Digallussäure, aber auch für einfachere Depside[3]).



5. Die Bildung saurer Ester mittels zweibasischer Säuren (Bernsteinsäure oder Phtalsäure) hat sich namentlich für die Isolierung und Charakterisierung der Terpenalkohole als zweckmäßig erwiesen. Besonders geeignet ist die Verwendung von *Phtalsäureanhydrid*[4]).

---

[1]) E. Fischer, B. *41*, 2878 (1908).

[2]) E. Fischer und Freudenberg, B. *46*, 1124 (1913).

[3]) E. Fischer, B. *51*, 45 (1918); E. Fischer u. Kadisadé, B. *52*, 72 (1919).

[4]) Haller, C. r. *122*, 865 (1896); C. *1896*, I, 1197; Tiemann und Krüger, B. *29*, 901 (1896); Stephan, J. pr. [2], *60*, 248 (1899); vgl. auch Pickard und Littlebury, Soc. *91*, 1978 (1907); Pickard und Kenyon, Soc. *91*, 2059 (1907).

Zur Ausführung der Reaktion wird der Alkohol in ätherische Lösung gebracht und mittels Natrium in sein Alkoholat verwandelt. Bei weniger empfindlichen Alkoholen kann man Natrium auch direkt im Alkohol auflösen. Man trägt nun in die Lösung Phtalsäureanhydrid ein und läßt damit einige Tage stehen. Es bildet sich dabei das Natriumsalz des sauren Esters, welches mit Wasser dem Äther entzogen werden kann.

Durch alkoholisches Kali wird der Ester bei Zimmertemperatur verseift.

(Über die Verwendung von Phtalsäureanhydrid zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole siehe S. 17.)

6. Bildung von Urethanen (Carbamidsäureestern) $NH_2 \cdot COOR$. Diese meist gut krystallisierenden Verbindungen entstehen durch Einwirkung von *Harnstoffchlorid* $NH_2 \cdot COCl$ oder dessen Derivaten auf hydroxylhaltige Verbindungen.

$$NH_2COCl + HOR = HCl + NH_2 \cdot COOR.$$

Namentlich ist *Diphenylharnstoffchlorid* $(C_6H_5)_2NCOCl$ ein sehr gutes Reagens auf Phenole und deren Derivate mit Ausnahme der freien Phenolcarbonsäuren[1]).

Darstellung von Diphenyl-harnstoffchlorid[2]). *250 g Diphenylamin werden in 700 ccm Chloroform gelöst und 120 ccm wasserfreies Pyridin zugegeben. Diese Mischung kühlt man in einem Kolben auf 0° ab und leitet 147 g Phosgen ein. Man entnimmt dieses einer tarierten Bombe oder stellt es sich durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und rauchender Schwefelsäure her*[3]). *Nach 5—6stündigem Stehen destilliert man das Chloroform aus dem Wasserbade ab und krystallisiert den Rückstand aus 1½ l Alkohol um. Ausbeute 300 g Diphenylharnstoffchlorid, das nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 84°. Die Mutterlauge enthält salzsaures Pyridin.*

Anwendung des Reagens. Man erwärmt die hydroxylhaltige Verbindung (es genügt 0,1 g für die Identifizierung) zur Bindung der entstandenen HCl (vgl. die Reaktionsgleichung) mit der vierfachen Menge Pyridin und der molekularen Menge Diphenylharnstoffchlorid 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, trocknet das erhaltene Produkt und krystallisiert es aus Ligroin oder Alkohol um. — In noch besserer Ausbeute und größerer Reinheit als mit Diphenylharnstoffchlorid selbst gewinnt man die Urethane, wenn man als Reagens das Additionsprodukt *Diphenylharnstoffchlorid-Pyridin* benutzt. Dieses erhält man, wenn man Diphenylharnstoffchlorid in Pyridin auflöst; unter starker Rotfärbung der Masse scheidet es sich in Krystallen aus, die, aus wasserfreiem Alkohol-Äther umkrystallisiert, bei 105—110° schmelzende Nadeln bilden.

7. Phenylisocyanat. Bildung von Phenylcarbamidsäureestern $C_6H_5 \cdot NH \cdot COOR$[4]). Phenylisocyanat $C_6H_5 \cdot N : CO$ reagiert mit Hydroxylverbindungen unter Bildung von leicht isolierbaren Phenylcarbamidsäureestern.

$$C_6H_5 \cdot N : CO + HOR = C_6H_5 \cdot NH \cdot COOR.$$

---

[1]) Vgl. J. Herzog, B. *40*, 1831 (1907); Herzog und Hâncu, B. *41*, 637 (1908).

[2]) Michler, B. *8*, 1665 (1875); *9*, 396 (1876); Erdmann und Huth, J. pr. *56*, 7 (1907). [3]) Erdmann, B. *26*, 1993 (1893).

[4]) A. W. Hofmann und Snape, B. *18*, 518, 2428 (1885); Tessmer, B. *18*, 968 (1885); Bloch, Bl. [3], *31*, 49 (1904). Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 3. Auflage (1916), S. 565.

Ausführung der Reaktion. Man mischt die hydroxylhaltige Substanz mit so viel Phenylisocyanat, daß auf je eine Hydroxylgruppe ein Molekül desselben kommt und erhitzt auf dem angewärmten Sandbade zum Sieden. Nach kurzem Erwärmen wäscht man mit absolutem Äther oder besser mit Benzol unangegriffenes Phenylisocyanat weg, trocknet, wäscht mit kaltem Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol, Essigester oder Äther-Petroleumäther.

In anderen Fällen geht die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; mitunter ist aber auch längeres Erwärmen im Einschlußrohr erforderlich.

Darstellung von Phenylisocyanat[1]). *Mittels des von Henle angegebenen Apparates (Abb. 2) leitet man aus einer Phosgenbombe A einen kräftigen Phosgenstrom über geschmolzenes Anilinchlorhydrat. Das Phosgen passiert ein T-Rohr, mit welchem eine Quecksilber-Sicherheitsflasche B verbunden ist, dann zwei Waschflaschen C und D, deren erste leer ist und als Schutz gegen das Zurücksteigen dient, während die zweite konzentrierte Schwefelsäure enthält. Durch ein weites Zuleitungsrohr gelangt der Gasstrom in die weithalsige tubulierte Retorte E von 1 l Inhalt; letztere wird mit Portionen von 100 g Anilinchlorhydrat beschickt. Das Gaszuleitungsrohr endet über der Füllung. Die Retorte*

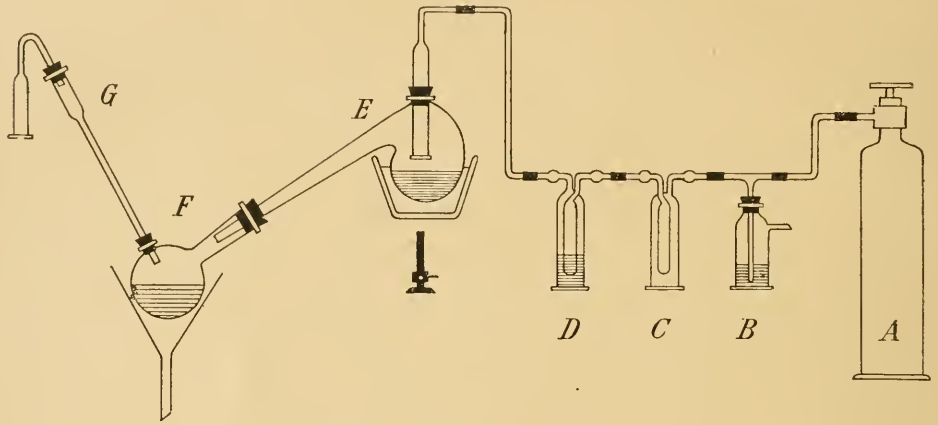


Abb. 2.

wird in einem Metallbade oder in Eisenfeilspänen erhitzt. Temperatur des Bades 280 bis 320°.

Phosgen setzt sich mit Anilinchlorhydrat zu Phenylharnstoffchlorid um, das in der mit Wasser gekühlten Vorlage F als schnell erstarrendes Öl sich ansammelt, während die frei werdende Chlorwasserstoffsäure durch das Luftkühlrohr G und das damit verbundene Chlorcalciumrohr in den Abzug geleitet wird. Vorsicht!

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + COCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot COCl + 2\,HCl.$$

Aus dem in der Vorlage aufgefangenen Phenylharnstoffchlorid $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCl$ wird die Chlorwasserstoffsäure verjagt, sodann das Produkt aus einer Retorte rektifiziert. Siedep. 163°. Ausbeute 72% der Theorie.

Phenylisocyanat ist in zugeschmolzenen Gefäßen aufzubewahren.

Bequem läßt sich Phenylisocyanat auch herstellen, indem man käufliches Phenylurethan $C_6H_5 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ mit Phosphorpentoxyd destilliert[2]).

8. *α*-Naphtylisocyanat $C_{10}H_7 \cdot N : CO$ scheint hin und wieder noch leichter krystallisierbare Urethane zu geben als Phenylisocyanat[3]). Jedoch ist hier eine längere Einwirkung der Komponenten, sei es bei gewöhnlicher Temperatur, sei es bei Wasserbadtemperatur, erforderlich.

---

[1]) Hentschel, B. *17*, 1284 (1884); Henle, Anleitung f. d. organ. präparative Praktikum (1909), S. 86. [2]) H. Goldschmidt, B. *25*, 2578, Anmerkung (1892).
[3]) Willstätter und Hocheder, A. *354*, 253 (1907).

Darstellung von α-Naphtylisocyanat[1]). *Dieses Reagens läßt sich gewinnen, indem man eine 20%ige Lösung von Phosgen in Toluol im Überschuß auf eine Lösung von α-Naphtylamin in Benzol einwirken läßt. Benzol und Toluol verjagt und den Rückstand im Vakuum destilliert.*

9. Carboxäthylisocyanat, $OC:N\cdot COOC_2H_5$, ist ein sehr energisches Reagens auf Alkohole und Phenole; es entstehen bei der Einwirkung meist gut krystallisierende Ester der Iminodicarbonsäure[2]).

$$OC:N\cdot COOC_2H_5 + ROH = ROOC\cdot NH\cdot COOC_2H_5.$$

Man nimmt die Reaktion in einem indifferenten Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur vor und beendet sie, wenn nötig, auf dem Wasserbade.

10. Die Ätherifizierung ist namentlich in der Phenolreihe ein viel gebrauchtes Mittel zur Charakterisierung der Hydroxylgruppe. Man hat dafür im allgemeinen folgende Mittel:

a) Alkylierungsmittel:
Alkohol direkt katalytisch[3]),
Halogenalkyle,
Dimethylsulfat,
p-Toluolsulfosäureester,
Diazomethan (resp. nascierendes Diazomethan mittels Nitrosomethylurethan oder Nitrosomonomethylharnstoff[4])).

b) Benzylierungsmittel:
Benzylchlorid oder Nitrobenzylchlorid.

c) Arylierungsmittel:
1-Chlor-2,4-dinitrobenzol,
Pikrylchlorid (2,4,6-Trinitrochlorbenzol),
Bromaryl bei Gegenwart von Kupfer-pulver oder -bronce[5]).

Meistens nimmt man die Einführung der Methylgruppe mittels *Alkylhalogenid* oder namentlich mit *Dimethylsulfat* vor, weniger gebräuchlich ist das Benzylieren mittels *Benzylchlorid* oder *Nitrobenzylchlorid* oder die Einführung der Dinitrophenylgruppe mittels des leicht reagierenden *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol*[6]). (Näheres siehe Alkoxylgruppe, in diesem Bande.

11. Alkylmagnesiumjodide RMgJ reagieren mit Hydroxylverbindungen nach der Gleichung

$$RMgJ + R'OH = R'OMgJ + RH$$[7]).

Es wird die Magnesiumverbindung unter Bildung des dem Alkyl entsprechenden Kohlenwasserstoffs zersetzt. Verwendet man als Magnesiumverbindung Methylmagnesiumjodid, so entsteht Methan. Siehe S. 32.

B. Reaktionen des alkoholischen Hydroxyls.

Außer den S. 1ff. genannten Reaktionen, die sowohl Alkoholen wie Phenolen zukommen, sind noch einige für die Alkohole zu erwähnen.

---

[1]) Vittenet, Bl. [3]. *21*, 957 (1899).

[2]) Diels, B. *36*, 740 (1903); Diels und Wolf, B. *39*, 686 (1906); Diels und Jacoby, B. *41*, 2397 (1908).

[3]) Sabatier, Die Katalyse in der org. Chemie Stuttgart 1914, S. 193.

[4]) Bayer, D. R. P. 189843, 224388, 95644; Frdl. *8*, 1151; *10*, 1217; Winther, *1*, 1037.

[5]) Ullmann und Sponagel, A. *350*, 83 (1906).

[6]) Willgerodt, B. *12*, 762 (1879).

[7]) Tschugaeff, B. *35*, 3912 (1902).

1. **Chlorcalcium** kann mitunter dazu dienen, Alkohole zu isolieren oder zu charakterisieren; so wurde *Geraniol* oder *Rhodinal* durch die krystallinische Verbindung mit Chlorcalcium von anderen Terpenalkoholen getrennt[1]).

2. **Jodwasserstoffsäure.** Wichtig für die Erkennung der Zusammensetzung der mehrwertigen Alkohole sind die durch Einwirkung von Jodwasserstoff entstehenden sekundären Monojodalkyle. Dieses Reagens wirkt nur zum Teil so, daß ein mittelständiges Hydroxyl durch Jod ersetzt wird; daneben macht sich sein reduzierender Einfluß geltend.

Man erhält aus *Glycerin Isopropyljodid* $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$; auch höherwertige Alkohole geben sekundäre Jodide, so *Erythrit* $C_4H_6(OH)_4$ *2-Jodbutan*, *Mannit* $C_6H_8(OH)_6$ *2-Jodhexan* und *3-Jodhexan*. Im allgemeinen scheint demnach das β-ständige Jodatom am festesten zu haften.

3. **Aldehyde**[2]), z. B. *Formaldehyd* und namentlich *Benzaldehyd*, eignen sich ebenfalls sehr gut zur Charakterisierung und Isolierung mehrwertiger Alkohole, indem sie beim Digerieren damit in Gegenwart starker Salzsäure oder Schwefelsäure acetalartige Verbindungen geben, die krystallisierbar, in Wasser wenig löslich, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wieder in die Alkohole und Aldehyde spaltbar sind. So liefert *Erythrit* mit Benzaldehyd *Dibenzalerythrit* $C_4H_6\left(\begin{matrix}\cdot O\\ \cdot O\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot C_6H_5\right)_2$. (Über Acetalbildung s. „Aldehyd- und Ketongruppe" dieses Bandes.)

Auch isomere Polyalkohole können Produkte verschiedener Zusammensetzung geben. *Mannit* liefert z. B. eine *Tribenzal*verbindung, der isomere *Sorbit* unter den gleichen Bedingungen eine *Dibenzal*verbindung; *Mannit* und *Sorbit* geben *Triformal*verbindungen, der isomere *Dulcit* eine *Diformal*verbindung[3]). Aceton reagiert ähnlich wie die Aldehyde[4]).

4. Mit **organischen Säurechloriden** erreicht man bei zweiwertigen Alkoholen eine Acylierung des einen Hydroxyls, während das zweite durch Chlor ersetzt wird[5]).

$$\underset{\text{Glykol}}{HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH} + 2\,CH_3 \cdot COCl = \underset{\text{Äthylenacetochlorhydrin}}{Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot COCH_3} + CH_3 \cdot COOH + HCl$$

5. Über die **Wasserabspaltung** der Glykole beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln siehe S. 91.

6. **Phenylhydrazin** $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$. (Vgl. Phenylhydrazin als Reagenz im Abschnitt „Aldehyd- und Ketongruppe" dieses Bandes.) Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin reagieren jene Hydroxylgruppen, die sich in α-Stellung zu einer Carbonylgruppe befinden, also die α-Oxyaldehyde und α-Oxyketone $|\cdot CH(OH) \cdot CO \cdot|$ wie die Carbonylgruppe selbst infolge vorangehender Oxydation; es entstehen Diphenylhydrazone, sog. Osazone, krystallisierende Verbindungen.

Aus *Glykolaldehyd* $CH_2(OH) \cdot CHO$ entsteht *Glyoxalosazon* (I), aus *Dimethylketol* $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ das *Diacetylosazon* (II).

---

[1]) Jacobsen, A. *157*, 234 (1871).

[2]) E. Fischer, B. *23*, 3685 (1890); *27*, 1530 (1894); A. *270*, 82, 99 (1892); E. Fischer und Stahel, B. *24*, 536 (1891); Schulz und Tollens, A. *289*, 20 (1896); Weber und Tollens, B. *30*, 2510 (1897); Simonet, Bl. [3], *29*, 503 (1903).

[3]) Meunier, A. ch. [6], *22*, 412 (1891); Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. *18*, 151 (1899).

[4]) E. Fischer, B. *28*, 1167 (1895); A. Speier, B. *28*, 2531 (1895).

[5]) Lourenco, A. ch. [3], *67*, 259 (1863).

I. $\begin{matrix} CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_2 \\ | \\ CH_3 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Wichtig sind diese Verbindungen zur Charakterisierung der *Aldopentosen*, sowie der *Aldo-* und *Ketohexosen*.

Darstellung von Phenylglucosazon s. „Aldehyd- und Ketongruppe" ds.Bd., ebenda die Verwendung von *α-Methylphenylhydrazin* zum Nachweis der Ketosen.

7. Liebens Jodoformreaktion[1]**).** Ein viel verwendetes und sehr empfindliches Reagens auf Äthylalkohol ist Jod in alkalischer Lösung. Es entsteht Jodoform.

$$C_2H_5OH + 8\,J + 6\,KOH = CHJ_3 + H \cdot COOR + 5\,KJ + 5\,H_2O.$$

Man versetzt die zu prüfende warme Flüssigkeit mit einigen Körnchen Jod (oder etwas Jodjodkaliumlösung) und so viel Kalilauge, daß gerade Entfärbung eintritt. Kleinere Mengen des gebildeten Jodoforms werden leicht am Geruch oder an den nach einiger Zeit auftretenden gelben, mikroskopischen Kryställchen (sechsseitige Tafeln oder sechsstrahlige Sternchen) erkannt. Bei erheblichen Mengen Alkohol entsteht der Niederschlag sofort, bei 1000facher Verdünnung in der ersten halben Stunde, bei 2000facher Verdünnung nach mehrstündigem Stehen.

Die Reaktion tritt jedoch nicht nur mit Äthylalkohol ein, sondern auch mit gewissen anderen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern, wie z. B. mit sekundärem Butylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Acetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$, Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, gewöhnlicher Milchsäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, Essigsäureäthylester $CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ u. a.

Für das Zustandekommen der Reaktion ist nach Lieben die Anwesenheit der Gruppen $CH_3 \cdot CH(OH)$ — oder $CH_3 \cdot CO$ — erforderlich.

8. Die Hydroxyl-kohlensäure-Reaktion[2]**).**

Wenn man Kohlendioxyd bei 0^0 in Gegenwart von Körpern mit alkoholischem Hydroxyl in Kalkmilch einleitet und filtriert, so scheidet das Filtrat beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen Calciumcarbonat aus. Die Menge des abgeschiedenen Calciumcarbonats ist für jeden Hydroxylkörper innerhalb gewisser Grenzen konstant. —

Das Calciumcarbonat entsteht als Spaltungsprodukt von intermediär gebildeten hydroxylkohlensauren Salzen; z. B. ist der Vorgang bei der Milchsäure:

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH \xrightarrow{+\,Ca(OH)_2 + CO_2} \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot O \\ | \\ O — CO \cdot Ca \end{matrix}$$

Die Salze zu isolieren ist wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit schwer, gelingt aber in einzelnen Fällen, wenn man die kalte Lösung in auf mehrere Grade unter Null abgekühlten absoluten Alkohol tropfen läßt, absaugt und den Niederschlag im Vakuum über Schwefelsäure trocknet.

Der Grad der Reaktion läßt sich durch den Quotienten CO_2/S ausdrücken, der das Verhältnis der molekularen Menge aufgenommenen Kohlendioxyd zu der molekularen Menge der Substanz (S) angibt.

---

[1]) Lieben, A. Spl. *7*, 218, 377 (1870).

[2]) Siegfried, H. *52*, 506 (1907); *54*, 428 (1908); Siegfried und Howwjanz, H. *59*, 376 (1908); Zusammenfassung: Siegfried, Ergebnisse der Physiologie *9*, 345 (1910).

Von den einwertigen Alkoholen reagieren Methylalkohol und Benzylalkohol zu etwa $^3/_5$; die anderen niedrigen Alkohole der Fettreihe zu etwa $^1/_5$ der molekularen Menge. Ungefähr die gleichen Werte wie diese Alkohole zeigen die aliphatischen Oxysäuren. Indifferent ist der tertiäre Butylalkohol und nahezu indifferent die Oxyisobuttersäure. Mehrwertige Alkohole reagieren mit mehreren Hydroxylgruppen; niedriger ist der Quotient der entsprechenden Pentosen und Hexosen; die Bihexosen erreichen ungefähr den doppelten Wert der Hexosen.

C. Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole.

Die Mittel zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole sind ziemlich zahlreich.

1. Oxydation. In der Oxydation haben wir ein Mittel zur Unterscheidung der Alkoholnatur. Primäre Alkohole liefern bei der Oxydation Aldehyde (I) und weiter Carbonsäuren von gleichem Kohlenstoffatomgehalt (II); sekundäre Alkohole werden zunächst zu Ketonen von gleicher Kohlenstoffatomzahl oxydiert (III); weitere Oxydation führt zu Spaltungsprodukten (IV); bei tertiären Alkoholen bewirkt Oxydation sofort einen Zerfall unter Bildung von Oxydationsprodukten geringeren Kohlenstoffatomgehaltes.

Alles Nähere ist unter „Oxydation" im 2. Band nachzulesen, wofür folgende Hinweise dienen mögen:

I. $CH_2OH \rightarrow CHO$ (S. 20).
II. $CH_2OH \rightarrow COOH$ (S. 26); ferner „Carboxylgruppe", in d. Band.
$CHO \rightarrow COOH$ (S. 28).
III. $CH(OH) \rightarrow CO$ (S. 41).
IV. S. 119.

Brauchbar ist zur Charakterisierung der Alkohole auch die Oxydation derselben durch **katalytische Abspaltung von Wasserstoff** beim Überleiten ihres Dampfes über reduziertes Kupfer bei 300°[1]). Primäre Alkohole zerfallen in Wasserstoff und *Aldehyd*, sekundäre in Wasserstoff und *Keton* (zu charakterisieren mittels Semicarbazid, tertiäre in Wasser und *Alkylene* (zu kennzeichnen durch Entfärbung von Brom). (Vgl. „Katalyse", Bd. II, S. 428.)

Auch das **Neßler-Reagens** eignet sich als Oxydationsmittel zur Unterscheidung von Alkoholen. Dasselbe wird nämlich durch primäre und sekundäre Alkohole reduziert, nicht aber durch solche mit tertiärem Hydroxyl[2]).

2. Reduktion[3]). Wird ein tertiärer Alkohol mit seinem doppelten Gewichte Zinkstaub $^1/_2$—4 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 220 bis 230° erwärmt, so erhält man ein sauerstofffreies Reduktionsprodukt, das durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Ausäthern und Fraktionieren gereinigt werden kann. Primäre und sekundäre Alkohole bleiben unverändert oder reagieren sehr träge. (Vgl. 2. Bd. 194.)

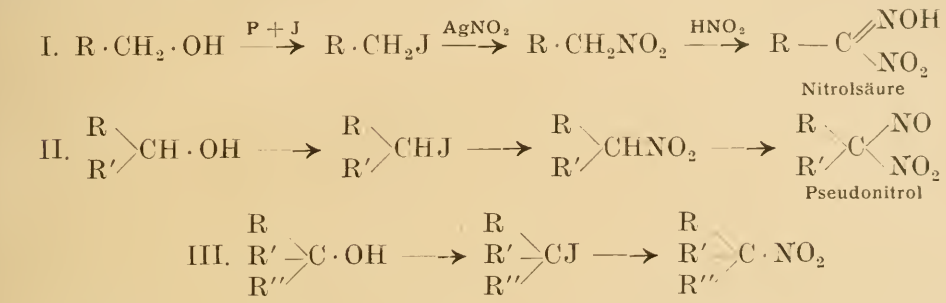
---

[1]) Sabatier und Senderens, Bl. [3], *33*, 263 (1905); Mailhe, Ch. Z. *32*, 229 (1908).

[2]) Rosenthaler, Ar. *244*, 373 (1906); C. *1906*, II, 1628.

[3]) Semmler, B. *27*, 2520 (1894); *33*, 776 (1900); Gandurin, B. *41*, 4359 (1908).

3. Überführung in Nitroverbindungen und Behandeln dieser mit salpetriger Säure[1]). Die aliphatischen Alkohole aller drei Klassen lassen sich durch Einwirkung von Jod und rotem Phosphor in die Halogenalkyle überführen. Mit Silbernitrit behandelt geben die letzteren die entsprechenden Nitrosoverbindungen und diese bei der Einwirkung von salpetriger Säure entweder Nitrolsäuren (aus den primären Nitroverbindungen) (I) und Pseudonitrole (aus den sekundären Nitroverbindungen) (II.), während die tertiären Nitroverbindungen nicht weiter reagieren. Die Nitrolsäuren zeichnen sich durch die blutrote Färbung ihrer alkalischen Lösung aus; die Pseudonitrole sind im flüssigen oder gelösten Zustande intensiv blau gefärbt, im festen Zustande farblos. (Vgl. auch „Nitrosogruppe" u. 4. Bd. „Nitrogruppe".)



Ausführung der Reaktion. Von dem aus dem Alkohol gewonnenen Jodid läßt man 0,3—0,5 g (bei höhermolekularen Verbindungen bis 1 g) zu etwa der doppelten Menge trockenen und fein gepulverten Silbernitrits, das vorher mit dem gleichen Volumen reinen Sandes gemengt war, zufließen. Es tritt Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Zweckmäßig befindet sich das Gemisch in einem kleinen Destillierkölbchen, aus welchem man das Reaktionsprodukt über freier Flamme abdestilliert. Man schüttelt das Destillat mit der dreifachen Menge einer Lösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Kalilauge ca. 1 Minute lang, versetzt mit etwas Wasser und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu. Lag ursprünglich ein primärer Alkohol vor, so färbt sich die Lösung orangerot bis tief dunkelrot: die Färbung verschwindet beim Ansäuern und tritt bei Alkalizusatz wiederum ein. (*Nitrolsäure* resp. *erythronitrolsaure Salze*[2].)) — War der ursprüngliche Alkohol ein sekundärer, so erhält man beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine Blaufärbung oder Blaugrünfärbung, welche beim Schütteln mit Chloroform in die Chloroformschicht übergeht (*Pseudonitrole*). — Tritt keine Färbung ein, so war der angewandte Alkohol ein tertiärer.

In der Reihe der primären Alkohole erhielt man auch noch von den Verbindungen mit 16 Kohlenstoffatomen positive Resultate, in der Reihe der sekundären Alkohole nur bis einschließlich der Amylalkohole.

4. Phosphortrichlorid[3]). Läßt man unter Kühlung einen primären Alkohol in die äquivalente Menge Phosphortrichlorid eintropfen, beendigt die Reaktion auf dem Wasserbade und destilliert, so erhält man im wesentlichen *Alkyl-phosphorigsäure-chlorid*,

$$PCl_3 + R \cdot CH_2 \cdot OH = HCl + PCl_2 \cdot OCH_2R,$$

das sich mit Wasser unter Bildung von phosphoriger Säure und Alkohol zersetzt. — Sekundäre Alkohole bilden bei der gleichen Behandlung zum

---

[1]) V. Meyer mit Demole, Locher, Tscherniak, Constam, A. *171*, 1 (1874); *175*, 88, 142 (1875); *180*, 111, 155 (1876); *214*, 329 (1882).

[2]) Graul und Hantsch, B. *31*, 2854 (1898).

[3]) Menschutkin, A. *139*, 343 (1866); Jaroschenko, C. *1897*, II, 334.

größten Teil ungesättigte Kohlenwasserstoffe neben Salzsäure und salpetriger Säure.

$$PCl_3 + 3\,CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 = 3\,CH_3 \cdot CH : CH_2 + 3\,HCl + P(OH)_3,$$

tertiäre Alkohole beinahe quantitativ die entsprechenden Alkylchloride.

5. Brom[1]**.** Primäre aliphatische Alkohole reagieren mit Brom verhältnismäßig schwach; Propylalkohol gibt beim Erwärmen mit Brom *Dibrompropionaldehyd.* Sekundäre Alkohole reagieren explosionsartig, ohne primäre Entwicklung von Bromwasserstoff; Isopropylalkohol liefert so *Isopropylbromid* und *Acetylbromoform* $CH_3 \cdot CO \cdot CBr_3$. Tertiäre Alkohole reagieren selbst im Sonnenlicht schwach, erst in der Wärme lebhaft; tertiärer Amylalkohol führt zu *Dibromamylen* $(CH_3)_2 : CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$.

Bei Zimmertemperatur mit Brom und reinem Schwefelkohlenstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit mehrere Stunden stehen gelassen, vermögen die tertiären Alkohole durch Abspaltung von nascierendem Sauerstoff den Schwefelkohlenstoff zu Schwefelsäure zu oxydieren, welche beim Ausschütteln des Gemisches mit Wasser und Versetzen mit Bariumnitrat als Bariumsulfat nachzuweisen ist[2]).

6. Salpetersäure[3]**).** Absolute Salpetersäure erzeugt aus primären Alkoholen Alkylnitrate, oxydiert sekundäre zu Ketonen, die z. T. in *α-Diketonmonoxime* $R \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH)R'$ übergehen und zerstört tertiäre Alkohole vollständig.

1 ccm des Alkohols wird mit Salpetersäure übergossen, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Man läßt die ätherische Lösung verdunsten, löst den Rückstand in Alkohol und versetzt mit einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge. Bei Anwesenheit von sekundären Alkoholen (nicht aber primären) scheiden sich gelbe, prismatische Krystalle ab.

7. Chromtrioxyd[4]**).** Tertiäre Alkohole geben in wasserfreien Lösungsmitteln mit Chromtrioxyd intensiv rot gefärbte Chromsäureester $CrO_4\langle^{R}_{R}$, falls sonst ihr Molekül gegen die oxydierende Wirkung des Reagenzes beständig ist. (Primäre Alkohole oxydieren sich zu Aldehyden, sekundäre zu Ketonen, Phenole zu Chinonen.)

Ausführung der Reaktion. Man behandelt den Alkohol in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther mit überschüssigem, trockenem Chromtrioxyd und gießt von dem unverbrauchten Anteil ab, der durch das entstandene Wasser teilweise zerflossen ist. Behält die Lösung längere Zeit rein rote Farbe, so spricht dies für die tertiäre Natur des Alkohols.

8. Mercurisulfat[5]**).** Tertiäre Alkohole gehen leicht durch Wasserabspaltung in Alkylene über (vgl. S. 91); die letzteren vereinigen sich mit Mercurisulfat zu Verbindungen des Typus $C_nH_{2n}(SO_4 : Hg_2 : O)_3$, die gelb oder rötlich gefärbt sind.

Das **Reagens von Denigès,** dessen man für diese Reaktion bedarf, wird durch Vermischen von 50 g Quecksilberoxyd mit 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser bereitet. — Erhitzt man einige Tropfen des tertiären Alkohols, z. B. Trimethylcarbinol, mit einigen Kubikzentimetern des Reagens 2—3 Minuten zum Kochen, so entsteht der

[1]) Henry, C. *1906*, II, 1109. [2]) Hell und Urech, B. *15*, 1249 (1882).
[3]) Bouveault, Bl. [3], *29*, 956 (1903); Chancel, Bl. [2], *43*, 614 (1885).
[4]) H. Wienhaus, B. *47*, 322 (1914).
[5]) Denigès, C. r. *126*, 1145, 1277 (1898); C. *1898*, I, 1166, 1309.

gefärbte Niederschlag. Gleicherweise reagieren die Ester der tertiären Alkohole, indem sie zuerst die Säurereste abspalten.

Primäre und sekundäre Alkohole, welche weniger leicht Alkylene bilden, zeigen die Reaktion nicht; eine Ausnahme macht Isopropylalkohol bei längerem Kochen. Die Reaktion versagt bei jenen tertiären Alkoholen, die keine Alkylene bilden, wie Triphenylcarbinol.

9. Acetylchlorid[1]). Behandelt man die Alkohole mit Acetylchlorid $CH_3 \cdot COCl$, so geben die primären und sekundären die entsprechenden Ester der Essigsäure; die tertiären Alkohole werden hingegen leicht in tertiäre Alkylchloride verwandelt.

10. Phtalsäureanhydrid[2]). Primäre Alkohole bilden durch einstündiges Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid und einem Lösungsmittel (Benzol) quantitativ saure Ester.

$$C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}O + R \cdot CH_2OH = C_6H_4\begin{<}COOCH_2R\\COOH\end{.}$$

Der Ester ist in verdünnter Sodalösung löslich; durch Verseifen der wäßrigen Lösung mit Alkali und Übertreiben mit Wasserdampf kann der primäre Alkohol zurückgewonnen werden.

Sekundäre Alkohole reagieren leicht erst bei Fortlassung des Verdünnungsmittels und Erhitzen auf 110—120°.

Tertiäre Alkohole reagieren nicht.

Die mittels der primären Alkohole erhaltenen Monoester lassen sich noch weiter charakterisieren; sie reagieren in Form ihrer Natriumsalze mit p-Nitrobenzylbromid unter Bildung der Ester

$$C_6H_4\begin{<}COO \cdot CH_2R\\COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2\end{.}$$ [3]).

11. Xanthogensäure-Reaktion[4]). Diese wurde zur Erkennung der Natur der Terpenalkohole vorgeschlagen. Die letzteren gehen bei der Einwirkung von metallischem Natrium (oder Kalium), Schwefelkohlenstoff und Methyljodid in Xanthogensäureester über. Leiten sich diese Ester von primären und sekundären Alkoholen ab, so sind sie beständig und lassen sich isolieren; die Ester der tertiären Alkohole hingegen zersetzen sich schon im Entstehungszustande unter Bildung der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Z. B. wurde durch diese Reaktion das *Guajol* als tertiärer Alkohol näher charakterisiert.

$$\underset{\text{Guajol}}{C_{15}H_{25} \cdot OH} \rightarrow \underset{\text{Guajylxanthogensäureester}}{C_{15}H_{25}O \cdot CS \cdot SCH_3} \rightarrow \underset{\text{Guajen}}{C_{15}H_{24}} + CSO + CH_3SH$$

Ausführung der Reaktion. In die Lösung von 20 g Guajol in 100 g Xylol, die in einem auf 100—120° erwärmten Ölbade sich befindet, werden 5 g Kalium (theoretische Menge 3,5 g) allmählich in kleinen Portionen innerhalb ca. 1 Stunde eingetragen. Dann wird die Lösung gekocht, wobei die theoretische Kaliummenge innerhalb 1 Stunde in Lösung geht. Zu der erhaltenen, mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers verdünnten Alkoholatlösung werden 14 g Schwefelkohlenstoff (theoretische Menge 7 g) langsam zugegeben; die Reaktionsmasse färbt sich gelb und nimmt breiige Konsistenz an (Bildung von $C_{15}H_{25}O \cdot CS \cdot SK$ guajylxanthogensaures Kalium). Das letztere Salz erwärmt man mit 16 g Methyljodid (theoretische Menge 12,8) 2 Stunden auf dem Wasser-

[1]) Henry, C. *1906*, I, 997; II, 747.

[2]) Stephan, J. pr. [2], *60*, 248 (1899); vgl. jedoch Willstätter und Hocheder, A. *354*, 249 (1907). [3]) E. E. Reid, Am. Soc. *39*, 1249; C. *1917*, II, 705.

[4]) Gandurin, B. *41*, 4362 (1908); Tschugaeff, B. *32*, 3332 (1899).

bade. Das Jodkalium saugt man rasch ab, verjagt Xylol und Äther im Vakuum und destilliert das aus dem Guajol gebildete Guajen über. Aus dem Destillat läßt man durch längeres Stehen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre unverändertes Guajol auskrystallisieren, filtriert ab und fraktioniert das Guajen bei 123—125°.

12. Kolorimetrische Methode[1]). p-Phenylhydrazin-sulfosäure verbindet sich mit Alkoholen der aliphatischen Reihe bei Luftzutritt und Gegenwart von viel Alkali zu roten, leicht löslichen Farbstoffen. Verwendet man von den verschiedenen Alkoholen $^1/_{500}$- und $^1/_{1000}$-Normallösungen, so zeigen die primären intensive Färbungen, während die sekundären und tertiären sich wenig von einer bereitgehaltenen Kontrollösung unterscheiden.

Ausführung der Reaktion. Man fertigt sich zunächst von den zu vergleichenden Alkoholen $^n/_{100}$-Lösungen, füllt in eine bereit gehaltene Serie von sog. 200 g-Gläsern mit weiter Öffnung 10 bez. 20 ccm und ergänzt mit Wasser auf 100 ccm, so daß man mit $^n/_{1000}$- bez. $^n/_{500}$-Lösungen arbeitet.

Anderseits macht man sich eine Lösung von p-Phenylhydrazinsulfosäure (7,2 g Phenylhydrazinsulfosäure, 20 ccm Wasser und 1 ccm 33%ige Natronlauge). Von dieser Lösung fügt man je 1 ccm zu je 100 ccm der $^n/_{1000}$- bez. $^1/_{500}$-Alkohollösung, sodann gleich nach Zugabe noch je 25 ccm 33%ige Natronlauge und schüttelt innerhalb der ersten 2—3 Stunden alle 15 Minuten um.

Nach 7—8 Stunden vergleicht man die zu prüfenden Alkohole mit einem Kontrollansatz, der aus destilliertem Wasser ebenfalls unter Zusatz der genannten Menge Phenylhydrazinsulfosäure und Natronlauge bereitet wurde.

13. Esterifizierungsgeschwindigkeit[2]) (vgl. „Carboxylgruppe" ds. Bds.). Vermischt man äquimolekulare Mengen Alkohol und Essigsäure und erhitzt das Gemisch in geschlossenen Röhren auf 155°, so findet man nach bestimmten Zeiten bei primären, sekundären und tertiären Alkoholen ungleiche Mengen Alkohol verestert. Die Bestimmung erfolgt durch Titration der unveränderten Essigsäure.

Weitaus am raschesten wird der Methylalkohol verestert; es folgen die anderen primären, dann die sekundären Alkohole; am langsamsten reagieren die tertiären Alkohole, welch letztere übrigens leicht in Wasser und Alkylene zerfallen und deshalb weniger exakte Zahlen geben.

Bezeichnet man als Anfangsgeschwindigkeit die in Prozenten ausgedrückte Menge Alkohol (oder Säure), welche nach 1 Stunde verestert wird, als Grenzwert die nach 120 Stunden veresterte Alkohol-(Säure-)menge, so ergeben sich für die verschiedenen Alkohole folgende Zahlen:

Alkohole.	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
Primäre		
$CH_3 \cdot (CH_2)n \cdot CH_2OH$	46.7	66,6
$R_2CH \cdot CH_2OH$	44,4	67,4
$C_nH_{2n-1}OH$	35,7	59,4
$C_nH_{2n-3}OH$	20,5	—
$C_nH_{2n-7}OH$	38,6	60,8
Sekundäre		
$C_nH_{2n+1}OH$	16,9—26,5	58,7—63,1
$C_nH_{2n-1}OH$	15,1	52,0—61,5
$C_nH_{2n-3}OH$	10,6	50,1
$C_nH_{2n-7}OH$	18,9	—
$C_nH_{2n-15}OH$	22,0	—
Tertiäre		
$C_nH_{2n+1}OH$	0,9—2,2	0,8—6,6
$C_nH_{2n-1}OH$	3,1	0,5—7,3
$C_nH_{2n-3}OH$	—	3,1—5,4
$C_nH_{2n-7}OH$ (Phenole)	0,6—1,5	8,6—9,6
$C_nH_{2n-13}OH$	—	6,2
Glykole		
primäre	42,9—49,35	3,9—60
primär-sekundäre	36,4	50,8
sekundäre	17,8	32,8
tertiäre	2,6	5,9

[1]) L. Wacker, B. *42*, 2675 (1909).

[2]) Menschutkin, A. *195*, 334 (1879); *197*, 193 (1879); B. *13*, 1812 (1880); vgl. dazu A. Michael u. Wolgast, B. *42*, 3157 (1909); B. N. Menschutkin, B. *42*, 4020 (1909).

14. Gefrierpunktserniedrigung[1]). Wie andere hydroxylhaltige Körper (Phenole, Säuren, Oxime) zeigen auch die Alkohole in hydroxylfreien Lösungsmitteln (Benzol) bei wachsender Konzentration ein den normalen Wert immer mehr übersteigendes Molekulargewicht. Diese „Assoziation" zu komplexen Molekülen drückt sich bei den primären Alkoholen am stärksten aus, am wenigsten bei den tertiären.

15. Dampfdichte[2]). Tertiäre und sekundäre Alkohole weisen bei höheren Temperaturen Anomalien der Dampfdichte auf (Bestimmung nach V. und C. Meyer [1. Bd. S. 819]). Die tertiären Alkohole (bis zur Reihe C_{12}) zeigen nur die Hälfte des Molekulargewichts beim Siedepunkt des Naphthalins (218°) infolge Zerfalls in Wasser und Alkylene; die sekundären Alkohole (bis C_9) ebenso, jedoch erst beim Siedepunkt des Anthracens (360°); primäre Alkohole (bis C_7) bleiben bei diesen Temperaturen unzersetzt.

D. Reaktionen der Enole[3]).

An dieser Stelle mögen in Kürze die Reaktionen einer Körperklasse erwähnt werden, welche den Alkoholen zuzuzählen ist, die jedoch ihres eigentümlichen Verhaltens wegen eine besondere Besprechung erfordert.

Es kommt ihnen die ungesättigte hydroxylhaltige Atomgruppe $>C:C(OH)-$ zu, welche als die „desmotrope" Form des Atomkomplexes $>CH-CO-$ aufzufassen ist.

Es gibt nun Verbindungen, welchen die erstere Atomlagerung, die auch α- oder aci- oder Enolform genannt wird, zuzuschreiben ist, welche aber leicht in Verbindungen der β- oder pseudo- oder Ketoform übergehen, wie sie auch umgekehrt aus den letzteren mitunter entstehen können. Die beiden Formen existieren deshalb häufig als sog. „allelotropes Gemisch" nebeneinander.

Als bekannteste und am meisten untersuchte Verbindung dieser Art gilt der Acetessigester, welcher teils die Reaktionen eines eigentlichen

Acetessigesters $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$

teils die Reaktionen eines

β-Oxy-Crotonsäureesters $CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot COO \cdot C_2H_5$

zeigt.

Andere der bekannteren Verbindungen mit Keto-Enol-Charakter sind z. B.

Malonester	$CH_2 \begin{matrix} CO \cdot OC_2H_5 \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{matrix}$
Benzoylessigester	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$
Oxalessigester	$CO \cdot CO \cdot OC_2H_5$
Acetylaceton	$CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

[1]) Biltz, Ph. Ch. *29*, 249 (1899); C. *1899*, II, 243.

[2]) Kling und Viard, C. r. *138*, 1172 (1904); C. *1904*, II, 154; Kling, Bl. [3]. *35*, 460 (1906).

[3]) Eine eingehendere Behandlung siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 3. Auflage. 1916. S. 509.

Benzoylaceton	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$
Oxalaceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$
Oxalacetophenon	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$
Dibenzoylmethan	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ u. a.,

die um so mehr zur Bildung der Hydroxylform neigen, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methan-(Methyl-)Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind, und zwar scheinen die Acyle in der folgenden Reihenfolge

$-CO \cdot OC_2H_5$	$-CO \cdot CH_3$	$-CO \cdot C_6H_5$	$-CO \cdot CO \cdot OC_2H_5$
Carboxäthyl	Acetyl	Benzoyl	Oxalyl

die Enolbildung zu beeinflussen, derart, daß Carboxäthyl nur geringe, Oxalyl die stärkste Neigung zum Übergang in die Enolform bewirkt[1]).

1. Reaktionen der aci-(Hydroxyl-)Form.

a) Phenylisocyanat[2]) (vgl. S. 9), welches jedoch, um zuverlässige Resultate zu geben, ohne Lösungsmittel und bei gewöhnlicher Temperatur zur Verwendung kommen soll; es bildet *Urethane*.

b) Säurechloride[3]) (Phosphorchloride, Acetylchlorid, Benzoylchlorid); sie werden in trockenem Benzol und in der Wärme angewandt. Es entstehen Halogenverbindungen bez. Ester von ungesättigtem Charakter.

c) Eisenchlorid[4]), welches mit Enolkörpern eine rote, violette oder blaue Farbe gibt. Die Reaktion tritt im Unterschied zu den Phenolen auch in organischen Lösungsmitteln auf. Bei sehr labilen Substanzen verwendet man möglichst wenig dissoziierende Lösungsmittel (Benzol, Chloroform, Aceton).

d) p-Nitro-anti-diazobenzolhydrat[5]) gibt mit Enolverbindungen einen *Azokörper*, während die isomere Ketoform nicht reagiert. Man bringt die beiden Komponenten in äquimolekularen Mengen in alkoholischer Lösung und bei Temperaturen unter 0^0 zur Reaktion.

e) Tetranitromethan[6]), in welchem sich die aci-Formen, wie im allgemeinen die ungesättigten Verbindungen, mit gelber Farbe lösen.

f) Brom[7]). Alle Enole reagieren infolge der ihnen zukommenden Doppelbindung sofort mit Brom, alle unzweifelhaften Ketone nicht; am schärfsten ist der Unterschied in alkoholischer Lösung.

Die Methode eignet sich vorzüglich zur quantitativen Bestimmung des Enol-Gehaltes von Keto-Enolgemengen. Die Enole lagern Brom an

---

[1]) Claisen, B. *25*, 1763 (1892); K. H. Meyer, B. *45*, 2859 (1912).

[2]) H. Goldschmidt und Meißler, B. *23*, 257 (1890); W. Wislicenus, A. *291*, 198 (1896); Knorr, A. *303*, 141 (1898); Michael, J. pr. [2], *42*, 19 (1890); B. *38*, 22 (1905); Dieckmann, B. *37*, 4627 (1904); H. Goldschmidt, B. *38*, 1096 (1905).

[3]) Hantzsch, B. *32*, 586 (1899).

[4]) Claisen, A. *281*, 340 (1894); W. Wislicenus, B. *28*, 769 (1895); A. *291*, 173 (1896); B. *32*, 2837 (1899); Traube, B. *29*, 1717 (1896); Knorr, A. *306*, 376 (1899); Rabe, A. *313*, 180 (1900); *332*, 27 (1904); H. P. Kaufmann, B. *55*, 2255 (1922).

[5]) Dimroth, B. *40*, 2404 (1907).

[6]) Ostromißlensky, B. *43*, 197 (1910); vgl. Werner, B. *42*, 4324 (1909).

[7]) K. H. Meyer, A. *380*, 212 (1911); B. *45*, 2843 (1912); *47*, 835 (1914); B. *53*, 1412 (1920); *54*, 579 (1921); Carrière, C. r. *158*, 1429 (1914); Hantsch, B. *48*, 777 (1915); W. Dieckmann, B. *55*, 2470 (1922); v. Auwers u. Jacobsen, A. *426*, 162 (1922); H. P. Kaufmann, B. *55*, 2256 (1922).

unter intermediärer Bildung von nicht faßbaren Dibromiden, die alsbald unter HBr-Abspaltung in Monobrom-Ketone übergehen.

$$\begin{array}{ccccc} -CH & & -CHBr & & -CHBr \\ | & \xrightarrow{+Br_2} & | & \xrightarrow{-HBr} & | \\ -C\cdot OH & & -CBr\cdot OH & & -CO \end{array}$$

Die Bromketone jedoch werden durch Jodwasserstoff in alkoholischer Lösung zu halogenfreien Ketonen reduziert, unter Ausscheidung von Jod, das mittels Thiosulfat titriert wird und nun den ursprünglichen Gehalt des Gemisches an Enol angibt.

Ausführung der Titration. Die alkoholische Lösung des Keto-Enol-Gemenges wird mit überschüssiger alkoholischer Bromlösung (die Farbe des Broms soll eben bestehen) versetzt, das überschüssige Brom sofort mit einer alkoholischen β-Naphthollösung entfernt (Entfärbung), nun mit Jodkalium-Lösung versetzt, schwach erwärmt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat titriert. Vgl. II. Band, S. 211/15.

g) Ozon[1]) lagert sich bei -20^0 im allgemeinen leicht an die Enole an, während die entsprechenden Ketoverbindungen damit nicht reagieren. — Die Methode hat den Vorzug, daß die gebildeten Ozonide isolierbar sind und beim Zersetzen mit Wasser in Spaltungsstücke zerfallen, die direkten Aufschluß über die Struktur des Enols geben. (Vgl. den Abschnitt „Ozonide" in diesem 3. Bande.)

Man ozonisiert das Enol zweckmäßig in Chloroformlösung, läßt nachher das Lösungsmittel verdunsten und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser.

h) Kupfersalze[2]). Die Enole geben mit Kupferacetat Kupfersalze, innere Komplexsalze, die unlöslich in Wasser sind, hingegen leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Benzol u. a., wodurch sich quantitativ Keton und Enol trennen lassen.

Ausführung. Das Keto-Enol-Gemisch wird in Alkohol rasch gelöst, eine alkoholisch-chloroformische Kupferacetat-Lösung hinzugefügt und das entstandene Kupfer-Enol-Salz sofort mit Wasser in Form seiner chloroformischen Lösung abgeschieden. Nach Zersetzung des Enolsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Entfernung des Chloroforms wird das Kupfer jodometrisch bestimmt[3]).

2. Reaktionen der Keto-(Pseudo-)Form.

(Vgl. den Abschnitt „Aldehyde und Ketone" in diesem Bande.)

E. Reaktionen der Triphenylcarbinole.

Die Triphenylcarbinole zeigen ein von den anderen Alkoholen stark abweichendes Verhalten. Sie besitzen schwach basische Eigenschaften und zeichnen sich ferner durch große Beweglichkeit des Hydroxyls aus. Es mögen hier die Reaktionen des Triphenylcarbinols $(C_6H_5)_3OH$ erwähnt werden, welche vielfach auch an seinen Derivaten konstatiert wurden.

[1]) Scheiber und Herold, B. *46*, 1105 (1913); *47*, 2704 (1914); Lublin, Ch. Z. *39*, 433 (1915).

[2]) Hieber, B. *54*, 902 (1921).

[3]) Über die Trennung der Keto- und der Enolverbindungen in Gemischen durch Auskrystallisieren bei sehr tiefen Temperaturen vgl. Knorr, Rothe und Overbeck, B. *44*, 1156 (1911). — Über eine kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allelotropen Gemischen vgl. Knorr, B. *44*, 2772 (1911).

1. Salzbildung. Triphenylcarbinol geht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff z. B. in seine benzolische oder ätherische Lösung quantitativ in Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3Cl$ über[1]). Letzteres wird durch heißes Wasser rasch in das Carbinol zurückverwandelt[2]). Das Chlorid setzt sich mit Silbersalzen um; es gibt z. B. mit Silberchromat das Triphenylmethylchromat $[(C_6H_5)_3C]_2CrO_4$.

Mit konzentrierter Schwefelsäure geht es gefärbte unbeständige Verbindungen ein, welche durch Einführung von Methoxygruppen oder Halogen in den Benzolkern, namentlich in p-Stellung, beständiger werden[3]). Durch Zusatz von Wasser oder wäßrigem Alkohol zu der mit Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung verschwindet die Färbung. — Besonders charakteristisch sind die intensiv gefärbten gut krystallisierenden Perchlorate des Triphenylcarbinols[4]).

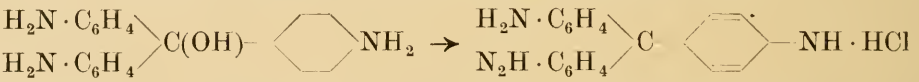
Mit Bisulfiten entstehen Salze der *Triphenylmethylsulfosäure* $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot SO_3Na$.

2. Reduktion. Zink und Eisessig reduzieren leicht zu Triphenylmethan[5]). Bloßes Kochen mit alkoholischer Salzsäure reduziert einige Triphenylcarbinole ebenfalls zu den entsprechenden Methanen[6]). Sehr bequem gestaltet sich die Reduktion namentlich mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung[7]). Vgl. 2. Bd. S. 194.

3. Esterbildung. Mit *Acetylchlorid* (nicht mit Essigsäureanhydrid) entsteht der Essigsäureester. Auch die Carbinoläther lassen sich mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in die Ester verwandeln. Diese Reaktion gilt nicht für alle Carbinole[8]). Triphenylcarbinol reagiert nicht wie andere Alkohole mit *Phenylisocyanat*[9]).

4. Ätherbildung. Näheres siehe folgendes Kapitel „Alkoxyl- und Oxydo-(Alkylenoxyd-)gruppe".

5. Wasserabspaltung. Ihre Aminderivate gehen beim Erwärmen mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in die sog. *Farbsalze* über[10]).



Auch die p-Oxyverbindungen vermögen Wasser abzuspalten unter Bildung analoger *chinoider Anhydride*[11]). (Näheres siehe in der Fachliteratur über Triphenylmethanfarbstoffe[12]).)

---

[1]) Gomberg, B. *35*, 2397 (1902); vgl. Straus, A. *370*, 316 (1909), Anmerkung 3.

[2]) Norris und Sanders, Am. *25*, 54 (1901); Kehrmann und Wentzel, B. *34*, 3815 (1901).

[3]) v. Baeyer und Villiger, B. *35*, 1194, 3013 (1902); H. Kaufmann, B. *45*, 781 (1912); H. Kaufmann und Kieser, B. *45*, 2333 (1912).

[4]) Hofmann, Kirmreuther und Thal, B. *42*, 4856 (1909); B. *43*, 183 (1910).

[5]) Herzig und Wengraf, M. *22*, 613 (1901); Acree, B. *37*, 616 (1904); Herzig, B. *37*, 2107.

[6]) H. Kaufmann mit Fritz und Grombach, B. *38*, 2702 (1905); *41*, 4423 (1908). [7]) Tschitschibabin, B. *44*, 441 (1911).

[8]) Allen und Kölliker, A. *227*, 116 (1885); vgl. Herzig und Wengraf, a. a. O.; Bistrzycki und Herbst, B. *34*, 3076 (1901); *35*, 3135, 3137 (1902).

[9]) Knoevenagel, A. *297*, 140 (1897).

[10]) Vgl. v. Baeyer und Villiger, B. *37*, 597, 2848 (1904).

[11]) Vgl. Bistrzycki und Herbst, B. *36*, 2335 (1903); v. Baeyer und Villiger, B. *36*, 2792 (1903).

[12]) Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, 4. Aufl., S. 177; Nietzki, Chemie der org. Farbstoffe, 5. Aufl., S. 133.

6. Kondensationen. Anilin in Eisessiglösung gibt beim Erwärmen *Triphenylcarbinol-anilin* $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot C_6H_5$[1]); beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat hingegen und konzentrierter Schwefelsäure entsteht *p-Aminotetraphenylmethan* $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$[2]). — Die Triphenylcarbinole vereinigen sich auch mit Pyrrol beim Erhitzen in Eisessig zu *Triphenyl-pyrrylmethan*, während sekundäre und primäre Carbinole, wie Benzhydrol, Fluorenol, Benzylalkohol und auch das tertiäre Anthranol sich nicht damit kondensieren[3]). — Mit Pyridin, Chinolin, Phenylhydrazin entstehen Doppelverbindungen[4]); auch mit Hydroxylamin tritt Reaktion ein[5]). — Mit Phenol in Eisessiglösung kondensiert sich Triphenylcarbinol zu *Oxytetraphenyl-methan* $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$[6]).

Ähnlich leichte Beweglichkeit der Hydroxylgruppe wie bei den Triphenylcarbinolen findet man beim

Xanthydrol $C_6H_4 \langle {CH(OH) \atop O} \rangle C_6H_4$.

Dinaphtoxanthydrol $C_{10}H_6 \langle {CH(OH) \atop O} \rangle C_{10}H_6$

und mehr noch beim

Phenylxanthenol $C_6H_4 \langle {C(OH)(C_6H_5) \atop O} \rangle C_6H_4$[7]).

Ähnlich wie das Triphenylcarbinol tauschen sie die OH-Gruppe leicht gegen Cl oder Br aus unter Bildung von in festem Zustande farblosen Chloriden und Bromiden; mit überschüssigen Mineralsäuren vereinigen sie sich zu intensiv gefärbten Doppelsalzen; die Sulfate und Perchlorate sind auch in festem Zustande intensiv gefärbt.

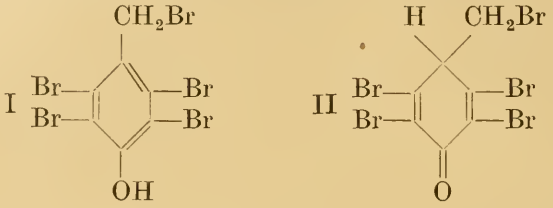
F. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls.

Außer den unter A (S. 1 ff.) genannten allgemeinen Reaktionen der Hydroxylgruppe kommen den Phenolen noch einige besondere Reaktionen zu, welche auch ihre Unterscheidung von den Alkoholen gestatten.

1. Verdünnte Kali- oder Natronlauge vermögen die Phenole unter Bildung wasserlöslicher Phenolate in Lösung zu bringen, woraus sie durch Einleiten von Kohlendioxyd meist wieder ausgefällt werden können. Dies Verhalten gestattet demnach im allgemeinen die Phenole von den Alkoholen, die in Alkali unlöslich sind und von den Carbonsäuren, die auch schon in verdünnter Soda- oder Natriumbicarbonatlösung sich auflösen, zu unterscheiden und zu trennen. Jedoch ist zu bemerken, daß einerseits auch eine Anzahl von Phenolen mit negativen Substituenten stärker sauren Charakter aufweist, z. B. Trichlorphenol, die Nitrophenole und sich ebenfalls schon in Soda löst (vgl. „Carboxylgruppe" in diesem Bande), anderseits aber auch eine

[1]) v. Baeyer und Villiger, B. *35*, 3016 (1902).
[2]) Ullmann und Münzhuber, B. *36*, 404 (1903).
[3]) Khotinsky und Patzewitch, B. *42*, 3104 (1909).
[4]) Tschitschibabin, B. *35*, 4007 (1902). [5]) Mothwurf, B. *37*, 3150 (1904).
[6]) v. Baeyer und Villiger, B. *35*, 3018 (1902); vgl. Bistrzycki und Gyr, B. *37*, 659 (1904).
[7]) Gomberg, Cone, A. *370*, 142 (1909). *376*, 183 (1910); Gomberg, West. Am. Soc. *33*, 1211; C. *1911*, II, 1149.

größere Zahl sog. *Kryptophenole* (Pseudophenole[1])) existiert, welchen die Alkalilöslichkeit nicht zukommt, trotzdem sie zu den Phenolen zu rechnen sind. Wegen dieses Verhaltens ist für diese Verbindungen neben der eigentlichen Phenolformel I auch die Ketonformel II vorgeschlagen worden, z. B.:

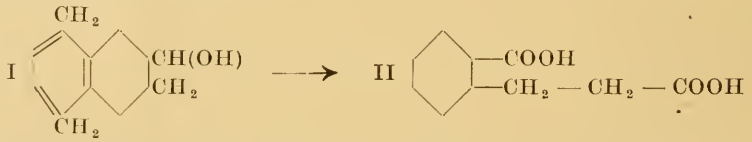


Auch die o-Oxyazoverbindungen zeichnen sich durch Unlöslichkeit bez. Schwerlöslichkeit in Alkalien aus.

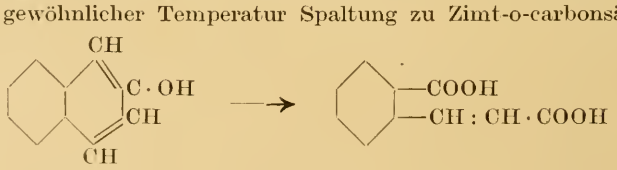
Wie die Phenole verhalten sich die Naphthole und jene Tetrahydronaphthole, welche das Hydroxyl im aromatischen Kern enthalten, während das *alicyclische Tetrahydronaphthol* im Verhalten sich ganz den Alkoholen nähert.

2. Oxydation führt die Phenole nicht wie die Alkohole in Aldehyde bez. Ketone und Carbonsäuren über. Eine Ausnahme machen die zweiwertigen Phenole mit paraständigem Hydroxyl, — auch die p-Aminophenole —, die durch Oxydation in *Chinone* übergehen. (Vgl. auch 2. Bd. S. 64, 67 f. und unter Chinongruppe.)

ac-Hydronaphthole, z. B. ac-Tetrahydro-β-Naphthol (I), bilden bei der Oxydation nicht Ketone, wie zu erwarten wäre ,sondern es wird der Ring zu Orthocarbonhydrozimtsäure (II) aufgesprengt[2]).



In ganz analoger Weise tritt bei der Oxydation von β-Naphthol mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur Spaltung zu Zimt-o-carbonsäure ein[3]).



3. Eisenchlorid[4]) ruft mit den meisten Phenolen in wäßriger Lösung charakteristisch blaue, grüne oder rote Färbungen hervor. Auch in der Naphthol-, der Oxypyridin- und Oxychinolinreihe sind mit Eisenchlorid solche Färbungen zu erzielen.

Das Gelingen der Reaktion kann von verschiedenen Faktoren abhängig sein. Man arbeitet im allgemeinen besser mit verdünnten

[1]) Auwers, B. *28*, 2888 (1895); *39*, 3167 (1906). Eine Zusammenfassung und eingehendere Literaturangaben über die Chemie der Pseudophenole und ihrer Derivate siehe Werner, Chemische Zeitschrift *5*, 1, 26, 51 (1906).

[2]) Bamberger und Lodter, B. *23*, 212 (1890).

[3]) Ehrlich und Benedikt, M. *9*, 527 (1888).

[4]) Vgl. Schiff, A. *159*, 161 (1871); Hesse, A. *182*, 161, Anm. (1876); Raschig, Z. ang. *20*, 2065 (1907). Weitere Literatur siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 3. Aufl., 1916, S. 479.

Lösungen von Substanz und Eisenchlorid. Die Lösungen dürfen nicht zu sauer und in jedem Falle nicht alkalisch sein. Alkoholische Lösungen geben öfter die Reaktion nicht, wo sie mit wäßriger Lösung eintritt. So hebt z. B. Alkohol die Phenolreaktion (Violettfärbung) auf. Demnach wird man, wenn möglich, eine verdünnte wäßrige Lösung der Substanz anwenden.

Die Reaktion tritt ferner nur dann ein, wenn freie Phenolhydroxylgruppen vorhanden sind und verschwindet, wenn der Wasserstoff der Hydroxyle durch andere Gruppen (z. B. Alkyle) ersetzt wird. Nitroderivate der Phenole zeigen die Reaktion nicht oder in vermindertem Grade, z. B. reagieren *Nitrohydrochinon* und *Pikrinsäure* nicht mehr.

Die Intensität der Färbung scheint mit der Anzahl der freien Hydroxyle in Zusammenhang zu stehen. Die violettfärbenden Körper enthalten vielfach nur ein Hydroxyl, während die tiefblauviolett und fast schwarzfärbenden Körper mehrere Hydroxyle enthalten. Auch bei den grünfärbenden scheint ähnliches der Fall zu sein. Intensivere Färbungen weisen auch die stärker sauren Phenole auf, z. B. die *Phenolsulfosäuren.*

Das Eintreten oder Ausbleiben der Reaktion, die Färbung und ihre Nüance gestatten jedoch keine allgemein gültigen Schlüsse auf die Konstitution der vorliegenden Substanz.

Von den folgenden Derivaten der Benzol- und Naphthalinreihe färben sich[1]):

Rot:
Dioxybenzoësäure 3,4 (auf Sodazusatz),
o-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure,
α-Oxyisophthalsäure,
sämtliche Nitrosalicylsäuren.

Rotgelb:
Oxyterephthalsäure-α-Methylester.

Gelb:
p-Oxybenzoësäure (Fällung).

Grün:
Brenzkatechin[2]),
Homobrenzkatechin,
Protokatechualdehyd,
α-Homoprotokatechusäure
Hydrokaffeesäure,
β-Naphthol.

Blaugrün:
Oxyhydrochinon,
Dioxybenzoësäure 3,4,
Oxynaphthoësäure 1,2.

Blau:
o-Kresol,
1,3-Xylenol (4),
m-Kresol,
p-Kresol.
Hydrochinon,
Phloroglucin,
Dioxybenzoësäure 2,5,
Dioxybenzoësäure 2,3,
Trioxybenzoësäure 2,3,4,
Trioxybenzoësäure 2,4,6,
Oxynaphthoësäure 2,1,
Oxynaphthoësäure 2,3.

Blauviolett:
1,2-Xylenol (3),

Violett:
Phenol,
Resorcin,
p-Oxybenzaldehyd,
o-Oxybenzaldehyd,
o-Oxybenzaldehyd-m-Carbonsäure,
Salicylsäure,
Salicylsäureamid,
Dioxybenzoësäure 2,6,
Trioxybenzoësäure 3,4,5,
Oxyterephthalsäure-dimethylester,
Oxyterephthalsäure-β-monomethylester,
Tyrosinsulfosäure,
α-Naphthol,
1,4-Oxynaphthoësäure (Niederschlag),
8,1-Oxynaphthoësäure.

[1]) Die Angaben über die Färbungen sind dem zitierten Werke von H. Meyer entnommen.

[2]) Vgl. Weinland, Binder und Denzel, B. *45*, 148, 1113 (1912); *46*, 874 (1913); *47*, 737 (1914).

Violettrot:	Braun:
Brenzkatechin (auf Zusatz von Bicarbonat),	Pyrogallol,
Pyrogallol (auf Sodazusatz).	m-Homo-m-Oxybenzoësäure (Niederschlag),
Oxyterephthalsäure.	p-Homo-m-Oxybenzoësäure (Niederschlag).
Dioxybenzoësäure 2,3 (auf Sodazusatz).	

4. Mit **salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure**[1]) geben viele Phenole Farbstoffe. *Liebermannsche Reaktion.* Man löst die Substanz in möglichst wenig Wasser oder Schwefelsäure und mischt sie mit dem vierfachen Volumen des Liebermannschen Reagenzes, das aus einer mit 5—6% Kaliumnitrit versetzten konzentrierten Schwefelsäure besteht. Über die Entstehung von Nitrosophenolen und Nitrosonaphtholen siehe den Abschnitt „Nitrosogruppe" in diesem Bande.

5. **Diazolösungen** geben bei der Einwirkung auf alkalische Phenollösungen gelb bis braun gefärbte *Oxyazoverbindungen.* (Vgl. auch unter Diazogruppe.)

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 \cdot OH} + 2NaOH = \underset{\text{Oxyazobenzol}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot ONa} + NaCl + 2H_2O.$$

6. Mit **Phthalsäureanhydrid** in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln erhitzt, geben Phenole, deren Parastellung zum Hydroxyl frei ist, die sog. *Phthaleïne*, die in Alkali mit intensiver Farbe in Lösung gehen (vgl. Kondensation, 2. Bd.).

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + 2\,C_6H_5 \cdot OH = C_6H_4\begin{cases}C:(C_6H_4 \cdot OH)_2\\CO\end{cases}O + H_2O.$$

Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. des betreffenden Phenols und konzentrierter Schwefelsäure: statt der letzteren verwendet man als Kondensationsmittel auch wasserfreies Zinntetrachlorid oder Chlorzink, kann aber oft bei Verwendung höher hydroxylierter Phenole das Kondensationsmittel auch ganz fortlassen.

Falls sich die entstandenen Phthaleïne von Metadioxybenzolen ableiten, die in Metastellung zur Hydroxylgruppe nicht substituiert sind, so tritt in alkalischer Lösung Fluorescenz auf[2]). (Vgl. 1. Bd. S. 892ff.)

7. **Kalischmelze.** Über die Verwendung der Kalischmelze zur Konstitutionsbestimmung von Phenolhomologen siehe Oxydation, 2. Bd. S. 16.

8. **Bromwasser** gibt mit den ersten Vertretern der Phenolreihe Fällungen von Bromsubstitutionsprodukten. Speziell auf Phenol ist es ein empfindliches Reagens[3]).

Man versetzt in der Kälte die Phenollösung mit so viel Bromwasser, daß die Lösung gerade gelb erscheint, wobei ein gelbweißer Niederschlag von (2,4,6-)Tribromphenol entsteht. Aus festen phenolhaltigen Substanzen destilliert man das Phenol nach dem Ansäuern mit Wasserdampf über. Die Reaktion tritt nach einiger Zeit auch noch bei 50000—60000facher Verdünnung ein. — Um sicher zu sein, daß der Niederschlag von Phenol herrührt, filtriert man ihn ab, wäscht ihn aus und erwärmt ihn schwach im Reagensglas mit Natriumamalgam und Wasser. Man gießt die Flüssigkeit in ein Schälchen ab und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure; es tritt der charakteristische Geruch des freien Phenol auf. Dadurch läßt sich Phenol von anderen Substanzen unterscheiden, die mit Bromwasser ähnliche Niederschläge geben, z. B. Anilin und Toluidin. Jedoch

[1]) Vgl. Liebermann, B. *7*, 248, 1098 (1874); B. *16*, 1473 (1883); *20*, 3231 (1888); Liebermann und v. Kostanecki, B. *17*, 885 (1884); C. Krämer, B. *17*, 1877 (1884).

[2]) v. Baeyer, A. *183*, 1 (1876); Knecht, B. *15*, 298, 1070 (1882); A. *215*, 83 (1882). [3]) Landolt, B. *4*, 770 (1871).

ist dadurch eine Verwechslung mit Kresol, p-Oxybenzoësäure, Salicylsäure, Thymol, Guajacol nicht ausgeschlossen; diese Körper geben mit Bromwasser ebenfalls Niederschläge und verhalten sich beim darauffolgenden Behandeln mit Natriumamalgam wie Phenol.

9. Natronschmelze. Über Einführung weiterer Hydroxylgruppen in Phenole vgl. 2. Bd. S. 58.

G. Unterscheidung der ein- und mehrwertigen Phenole, der Naphthole und hydrierten Naphthole.

1. Reduktionsvermögen. Im Gegensatz zu den einwertigen Phenolen wirken mehrwertige Phenole reduzierend; Brenzkatechin z. B. gegenüber den Lösungen edler Metalle und gegen Fehlingsche Lösung in der Wärme; Pyrogallol gegen Gold-, Silber-, Mercurolösungen; es absorbiert in alkalischer Lösung Sauerstoff, ebenso Phloroglucin.

2. Ätherbildung. Das Wesentliche hierüber findet sich im folgenden Kapitel „Alkoxyl- und Oxydo-(Alkylenoxyd-)gruppe".

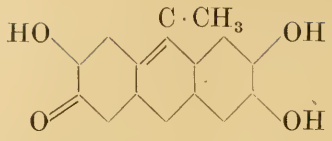
3. Ringschlüsse. Die Orthodioxybenzole neigen sehr stark zur Ringbildung mit anderen Körpern. Z. B. Brenzkatechin gibt mit

Äthylenbromid:	$C_6H_4\begin{<}O-CH_2\\O-CH_2\end{>}$	Brenzkatechinäthylenäther
o-Phenylendiamin:	$C_6H_4\begin{<}N\\N\end{>}C_6H_4$	Phenazin
o-Amidophenol:	$C_6H_4\begin{<}O\\NH\end{>}C_6H_4$	Phenoxazin
o-Amidothiophenol:	$C_6H_4\begin{<}S\\NH\end{>}C_6H_4$	Thiodiphenylamin
$SOCl_2$	$C_6H_4\begin{<}O\\O\end{>}SO$	Brenzkatechinsulfat
PCl_3	$C_6H_4\begin{<}O\\O\end{>}PCl$	Brenzkatechinchlorphosphin
$POCl_3$	$C_6H_4\begin{<}O\\O\end{>}POCl$	Brenzkatechinoxychlorphosphin
$COCl_2$	$C_6H_4\begin{<}O\\O\end{>}CO$	Brenzkatechincarbonat.

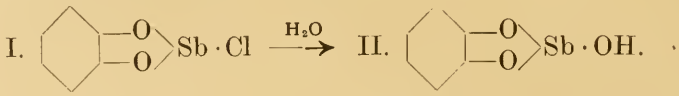
Oxyhydrochinon und Phloroglucin kondensieren sich mit Aldehyden zu *Fluoron*verbindungen[1]). So kondensieren sich Paraldehyd und Oxyhydrochinon in alkoholischer Lösung mittels 15%iger Schwefelsäure zum dunkelroten Farbstoff *Methyl-trioxyfluoron*:

---

[1]) Liebermann und Lindenbaum, B. *37*, 1171, 2728 (1904); Weidel und Wenzel, M. *21*, 62 (1900); Schreier und Wenzel, M. *25*, 311 (1904); Libschütz und Wenzel, M. *25*, 319 (1904).



4. Antimonsalze geben mit Orthodioxybenzolen Antimonylverbindungen; schwerer reagieren die Metaverbindungen, gar nicht die Paraverbindungen[1]). So entsteht mit Brenzkatechin und Antimonchlorid in wäßriger Lösung eine Verbindung der Formel II, die sich auch auf Wasserzusatz zum betreffenden Chlorid I bildet:



Das Hydrat entsteht nach folgender Arbeitsweise. 50 g Brenzkatechin werden in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst; man sättigt mit Kochsalz, um die zersetzende Wirkung des Wassers auf das Antimonchlorid und die Bildung des Oxyds Sb_2O_3 und Oxychlorids SbOCl zu verhindern. Anderseits löst man 100 g Antimonchlorid, $SbCl_3$, in 200 ccm gesättigter Kochsalzlösung; man neutralisiert mit Natriumcarbonat und filtriert Unlösliches ab. Die beiden Lösungen werden auf dem Wasserbade schwach erwärmt und dann gemischt, worauf nach einigen Minuten die Krystalle erscheinen. Die Krystallmasse wird mit lauem Wasser gewaschen, bis sich kein Halogen mehr nachweisen läßt.

Arbeitet man ähnlich mit absolut alkoholischen statt wäßrigen Lösungen, so läßt sich die erwähnte Chlorverbindung und bei Verwendung von Antimonbromid oder -jodid auch die Brom- oder Jodverbindungen fassen. Das Fluorid entsteht auch schon in wäßriger Lösung, indem es viel weniger zur Dissoziation neigt.

Mit Resorcin erhält man ähnliche Verbindungen, die aber flockig und amorph sind, nur in konzentrierten, wäßrigen oder alkoholischen Lösungen; — mit Hydrochinon läßt sich gar keine Verbindung gewinnen. — Wie Brenzkatechin reagiert wieder Pyrogallol wegen der Orthostellung seiner Hydroxylgruppen.

Mittels Antimonfluorid in wäßriger Lösung läßt sich aus der Lösung eines Gemisches von Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon das erstere allein ausfällen und auf diesem Wege von den beiden anderen Dioxybenzolen trennen.

5. Alkalibicarbonate in Lösung verwandeln Metadioxybenzole beim Kochen in offenen Gefäßen in Oxycarbonsäuren, die Ortho- und Paraverbindungen erst unter Druck[2]). Vgl. „Carboxylgruppe" in diesem Bande.

6. Hydroxylamin bildet mit Hydrochinonen die *Dioxime* der entsprechenden Chinone[3]). Vgl. Chinongruppe.

7. Salpetrige Säure führt Phenole in *Chinonoxime* (Nitrosophenole) über. Vgl. „Nitrosogruppe" in diesem Bande.

Aus Phenol entsteht das **Benzochinonoxim** $O : C_6H_4 \cdot NOH$, indem man zu einer Lösung von 60 g Phenol, 27 g Ätznatron und 54 g Natriumnitrit in 1500 ccm Wasser

---

[1]) Causse, A. ch. [7]. *14*, 526 (1898); Bl. [3], *7*, 245 (1892).

[2]) Vgl. v. Kostanecki, B. *18*, 3203 (1885).

[3]) Nietzki und Benckiser, B. *19*, 305 (1886); Nietzki und Kehrmann, B. *20*, 614 (1887); E. v. Meyer, J. pr. [2], *29*, 494 (1889); Jeanrenaud, B. *22*, 1283 (1889).

bei 7° tropfenweise ein Gemisch von 150 g konzentrierter Schwefelsäure und 400 ccm Wasser tropfen läßt, den Niederschlag nach 2 Stunden abfiltriert und mit Äther extrahiert.

Meta-dioxybenzole (Resorcin) hingegen geben *Dinitrosophenole*. Bedingung ist jedoch, daß die Parastellung zu dem einen Hydroxyl und ferner die Stellung zwischen den beiden Hydroxylen nicht besetzt ist, sonst bildet sich ebenfalls nur eine Mononitrosoverbindung.

8. Das **kryoskopische Verhalten** in Naphthalinlösung ist bei den orthosubstituierten Phenolen ein normales; meta- und parasubstituierte Phenole zeigen Assoziation, am stärksten die Paraverbindungen[1]).

II. Bestimmung.

Die Anzahl der in einer organischen Verbindung enthaltenen Hydroxylgruppen kann vielfach durch die quantitative Elementaranalyse derjenigen Derivate erkannt werden, welche auch zur qualitativen Charakterisierung dienten; hierzu eignen sich ebenfalls wieder am besten die Ester (3. Bd. S. 1). Sind die letzteren stickstoffhaltig, wie z. B. die Urethane (3. Bd. S. 9) und ihre Derivate oder die Ester der Nitrobenzoësäure (3. Bd. S. 3), so kann man sich oft mit einer Stickstoffbestimmung begnügen, ebenso mit einer Halogen- oder Schwefelbestimmung bei halogenhaltigen Verbindungen, wie z. B. den Estern der Brombenzoësäure, bez. in schwefelhaltigen Estern (3. Bd. S. 4). In den mittels Harnstoffchlorid gewonnenen Urethanen läßt sich der Stickstoff durch Abspalten mittels Alkali in Form von Ammoniak bestimmen:

$$NH_2COOR + 2\,KOH = ROH + K_2CO_3 + NH_3.$$

Oftmals jedoch läßt sich durch die Elementaranalyse keine Entscheidung treffen, wieviel Säurereste bei der Esterbildung in ein Molekül eingetreten sind, bez. wie viele Hydroxylgruppen es enthält, weil sich in der prozentischen Zusammensetzung der verschiedenen möglichen Ester entweder keine oder nicht genügend große Differenzen zeigen. In solchen Fällen ist es notwendig, den Ester zu spalten und eines der Spaltungsprodukte quantitativ zu bestimmen oder zu anderen analytischen Mitteln zu greifen. So zeigen die Mono-, Di- und Triacetylderivate der Trioxybenzole $C_6H_3(OH)_3$ gleiche prozentische Zusammensetzung, indem ihnen die gleiche Bruttoformel C_2H_2O zukommt. Hingegen findet man für die Acetylgruppen ganz verschiedene theoretische Werte:

	Formel		Acetylrest
Mono-Acetylderivat	$C_6H_3(OH)_2OCOCH_3$	$= C_8H_8O_4$	25,60%
Di- „	$C_6H_3(OH)(OCOCH_3)_2$	$= C_{10}H_{10}O_5$	40,95%
Tri- „	$C_6H_3(OCOCH_3)_3$	$= C_{12}H_{12}O_6$	51,19%

(Über die Alkoxylbestimmung siehe „Alkoxylgruppe" dieses Bandes.

1. Acetylbestimmung. Die verschiedenen Methoden, welche für die Acetylbestimmung vorgeschlagen worden sind, beruhen im allgemeinen darauf, daß man den Essigsäurerest durch Verseifen abspaltet und durch Titration quantitativ ermittelt.

[1]) Auwers, Ph. Ch. *18*, 595 (1895).

a) Methode von Benedikt und Ulzer[1]). Nach derselben wird die Verseifung mit einer überschüssigen Menge titrierter Lauge vorgenommen und der Überschuß im gleichen Gefäß zurücktitriert. Soll diese Methode richtige Werte geben, so dürfen neben der Essigsäure keine anderen sauer reagierenden Produkte bei der Verseifung entstehen. Praktisch die größte Bedeutung hat diese Methode für die Untersuchung der Fette und Öle.

Die **Acetylzahl der Fette** gibt einen Maßstab für den Gehalt der Fette an Oxysäuren. Eine größere Menge der Fette wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Fettsäuren isoliert und etwa 20—50 g derselben acetyliert. Die Acetylprodukte werden je dreimal mit 500—600 ccm Wasser gekocht und das Wasser jedesmal abgehebert, so daß keine freie Essigsäure mehr vorhanden ist. Mit den isolierten acetylierten Fettsäuren bestimmt man zunächst die Säuremenge, indem man 3—5 g Substanz in säure- und fuselfreiem Alkohol löst, mit Phenolphthalein versetzt und mit wäßriger

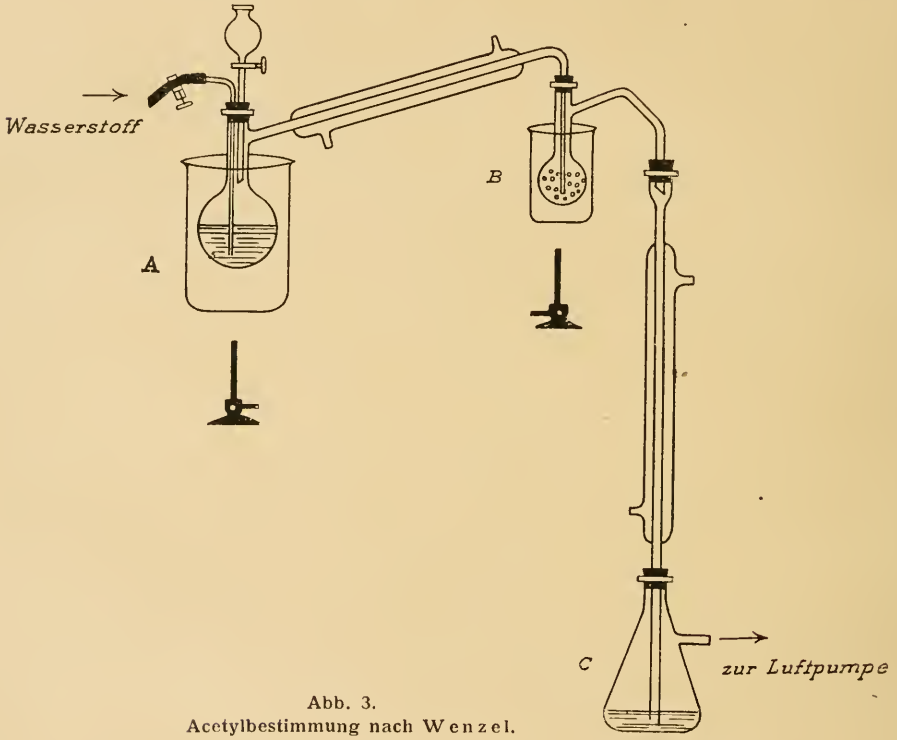


Abb. 3.
Acetylbestimmung nach Wenzel.

$^n/_2$-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Man erhält die *Acetylsäurezahl*, welche angibt, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd für 1 g der acetylierten Fettsäuren verbraucht wurden. — Die jetzt neutralisierte Lösung wird mit einer weiteren überschüssigen Menge $^n/_2$-Kalilauge versetzt, auf dem Wasserbade bis zur völligen Verseifung zum schwachen Sieden erhitzt und die nicht für die Verseifung verbrauchte Kalilauge mit $^n/_2$-Salzsäure zurücktitriert. Die Titration liefert die *Acetylzahl*; diese gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd verbraucht werden, um 1 g acetylierte Fettsäuren nach dem Neutralisieren zu verseifen. Die Summe der Acetylzahl und der Acetylsäurezahl ist die *Acetylverseifungszahl*.

Methode von Wenzel[2]). Sie beruht auf der Verseifung der Acetylprodukte mittels verdünnter Schwefelsäure und Abdestillieren der gebildeten

[1]) Benedikt u. Ulzer, M. *8*, 41 (1887).

[2]) Wenzel, M. *18*, 659 (1899); Franchimont, B. *12*, 1940 (1879); Skraup, M. *18*, 478 (1893).

Essigsäure. Im Gegensatz zu dem Verfahren von Benedikt und Ulzer ist sie ziemlich allgemein anwendbar.

Der dazu dienende Apparat (Abb. 3) besteht aus einem Rundkolben *A* von 300 ccm Inhalt, mit Tropftrichter und kapillarem Gaszuleitungsrohr; ein Ansatzrohr mit Kühler führt bis auf den Boden von Kolben *B* von 50—70 ccm Inhalt. Letzterer ist mit Glasperlen gefüllt und steht in Verbindung mit einem Kühler, der bis auf den Boden der Saugflasche *C* geht. Alle Verbindungen sind mit gut schließenden Gummistopfen gemacht. — In die Saugflasche *C* bringt man etwas mehr als die berechnete Menge titrierter $^{n}/_{10}$-Kalilauge in den Kolben *A* 0.2—0,4 g des Acetylproduktes, dazu aus dem Tropftrichter 3 ccm Schwefelsäure (2 : 1). Das Wasserbad von *A* wird jetzt erwärmt, bis die Verseifung vorbei ist. Man läßt nun durch den Tropftrichter 20 ccm einer Lösung einfließen, welche im Liter 100 g Metaphosphorsäure und 450 g krystallisiertes primäres Natriumphosphat enthält; dann wird auch Wasserbad *B* erwärmt. Das Kapillarrohr wird mit dem Wasserstoffapparat verbunden, die Saugflasche mit der Pumpe; man destilliert im Vakuum zur Trockne. Wenn nichts mehr übergeht, läßt man den Kolben noch etwa 10 Minuten im kochenden Wasserbad, gibt durch den Tropftrichter nochmals 20 ccm ausgekochtes Wasser zu, ohne Luft hineinzulassen und destilliert abermals im Vakuum. Mitgerissene Phosphorsäure und Salzteilchen werden im Kölbchen *B* zurückgehalten. In der Saugflasche *C* endlich wird die von der übergegangenen Essigsäure nicht neutralisierte Menge Kalilauge mit $^{n}/_{10}$-Säure zurücktitriert.

Die zur Verseifung verwendete Schwefelsäure hat am zweckmäßigsten die Konzentration 2 : 1; hier und da gebraucht man eine verdünntere. Man ermittelt die richtige Konzentration am besten vorher im Reagensglas und sucht sich eine solche, von welcher das Acetylprodukt eben gelöst wird, ohne sich beim Erwärmen stark zu verfärben, zu verharzen oder Schwefeldioxyd zu entwickeln. Es empfiehlt sich stets, auch in der Vorlage eventuell vorhandene schweflige Säure quantitativ durch Titration mit Jod und Stärkekleister zu bestimmen, was bei Anwendung von Lackmus beim Neutralisieren direkt mit der neutralisierten Lösung geschehen darf.

Nach anderen Verfahren wird die Essigsäure auch mit anderen Verseifungsmitteln (vgl. 2. Bd. S. 532) abgespalten und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure auch mittels Wasserdampf übergetrieben [1]).

2. Benzoylbestimmung[1]). Nach einem der Acetylbestimmung nachgebildeten Verfahren wird die Benzoylverbindung mit methylalkoholischer Kalilauge verseift, das Verseifungsprodukt mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Außer der Benzoësäure dürfen keine mit Wasserdampf flüchtigen sauren Verseifungsprodukte entstehen. Im Destillat wird die Benzoësäure direkt titriert oder erst nach Zusatz von überschüssigem Alkali und Einengen der Flüssigkeit [2]).

3. Methode von Herzog und Hâncu[3]). Die aus Phenolen und Diphenylharnstoffchlorid gewonnenen Urethane (siehe S. 9) geben beim Verseifen mit Kalilauge Diphenylamin, das mit Wasserdämpfen destillierbar, jedoch wasserunlöslich ist und zur Wägung gebracht werden kann:

$$ROOC \cdot N(C_6H_5)_2 + 3\,KOH = ROK + K_2CO_3 + H_2O + NH(C_6H_5)_2.$$

Etwa 1 g des Diphenylurethans und 8 ccm Alkohol werden mit einem Überschuß von Kalilauge in einer Druckflasche 1 Stunde lang im siedenden Wasser erhitzt, darauf das Produkt in einen Destillationskolben gegossen und die Druckflasche zweimal mit je 2 ccm Alkohol nachgespült. Man destilliert im Dampfstrome so langsam ab, daß das Destillat nur tropfenweise übergeht und treibt am Schluß das im Kühler erstarrte Diphenylamin ganz in die Vorlage über. Das Destillat läßt man 1—2 Tage stehen, sammelt das Diphenylamin auf einem bei 30° getrockneten Filter, trocknet wieder bei 30° und wägt.

[1]) Vgl. R. Meyer und E. Hartmann, B. *38*, 3956 (1905.)
[2]) Vgl. Pum, M. *12*, 438 (1891).
[3]) Herzog und Hâncu, B. *41*, 638 (1908).

Die erhaltene Gewichtsmenge Diphenylamin, mit dem Faktor 0,1006 multipliziert, gibt die entsprechende Gewichtsmenge Hydroxyl an. Fehlergrenze + 1%.

4. Die **Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff**[1]) gestattet ganz allgemein die Hydroxylgruppe quantitativ zu bestimmen, ermöglicht aber auch mit einigen Abänderungen den quantitativen Nachweis „aktiver" Wasserstoffatome, z. B. der Sulfhydryl-, der Imid- und der Amidgruppe. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Methylmagnesiumjodid reagiert mit den Hydroxylverbindungen nach folgender Gleichung:

$$CH_3MgJ + ROH = ROMgJ + CH_4^{2}).$$

Jedes Hydroxyl macht die molekulare Menge Methan frei, welche gemessen werden kann. Die Bestimmung wird in einer Lösung von Amyläther oder Pyridin, welch letzteres ein allgemeineres Lösungsmittel ist, vorgenommen.

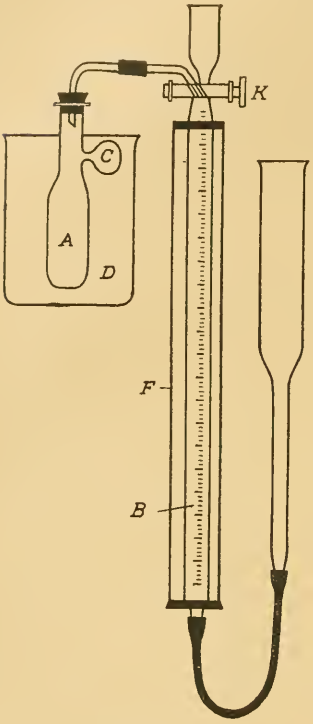


Abb. 4.

Die ***Reagenzien*** wie auch die Apparate müssen vollständig trocken sein. Die *Methylmagnesiumjodid-Lösung* wird aus 100 g über Natrium destilliertem Amyläther, 9,6 g Magnesiumband, 35,5 g Methyljodid und einigen Jodkrystallen in bekannter Weise bereitet. Man erhitzt das Gemisch nach beendigter Reaktion noch 1—2 Stunden auf einem stark siedenden Wasserbad unter Rückfluß, dann zur Entfernung von unverändertem Methyljodid noch einige Zeit mit absteigendem Kühler. Die Lösung ist in gut verkorkten, mit Paraffin übergossenen Flaschen 3—4 Wochen haltbar.

Das *Pyridin* wird mit Bariumoxyd getrocknet, über dem gleichen Trockenmittel destilliert und am besten in hohen, gut verschlossenen Zylindern ebenfalls über Bariumoxyd aufbewahrt.

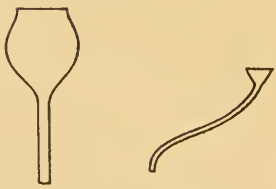


Abb. 4a. Abb. 4b.
Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff.

Ausführung der Bestimmung. Mittels eines Trichters (Abb. 4a) werden in das Gefäß *A* (Abb. 4) 0,03 bis 0,2 g Substanz (je nach Molekulargewicht und Hydroxylzahl) und hierauf ca. 15 ccm Pyridin (resp. Amyläther) rasch eingeführt und durch Umschütteln die Substanz schnell in Lösung gebracht. In die Kugel *C* gießt man sodann mit Hilfe des Trichters (Abb. 4b) etwa 5 ccm der Methylmagnesiumjodid-Lösung. Der Apparat wird mit dem Meßrohr verbunden und das ganze System durch das Wasserbad *D* und die wassergefüllte Hülse *F* auf konstante Temperatur (18°) gebracht. Zum Ausgleich des im Gefäß *A* etwas gesunkenen Druckes nimmt man den Zweiweghahn *K* kurze Zeit heraus und setzt ihn sofort wieder ein. Das Rohr *B* wird sodann mit Quecksilber gefüllt. Jetzt vermischt man die Methylmagnesiumjod-Lösung mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz und verbindet gleichzeitig *A* mit *B*. Man schüttelt das Reagensgefäß so lange energisch um, als das Quecksilber im Meßapparat noch rasch sinkt und kühlt es durch Einbringen in das Wassergefäß ab, wenn das Quecksilber anfängt langsamer zu fallen. Infolge der Abkühlung tritt zunächst Volumkontraktion ein, auf welche bei Verwendung von Pyridin (nicht aber mit Amyläther) eine langsame Volumvermehrung folgt. Man notiert für die Berechnung das Minimum des Gas-

[1]) Zerewitinoff, B. *40*, 2023 (1907); *41*, 2233 (1908); *42*, 4806 (1909); *43*, 3590 (1910); *47*, 1659 (1914), 2417 (1914); B. Oddo, B. *44*, 2048 (1911).

[2]) Tschugaeff, B. *35*, 3912 (1902).

volumens und reduziert dieses auf 0° und 760 mm Druck. Vom abgelesenen Barometerstand zieht man 16 mm ab (Dampfspannung des Pyridins bei 18°). Die Berechnung des Prozentgehaltes an Hydroxylgruppen erfolgt nach der Formel

$$x = (\%\ OH) = \frac{0{,}000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0{,}0764 \frac{V}{S}.$$

0,000719 ist das Gewicht von 1 ccm CH_4 bei 0° und 760 mm; 16 das Molekulargewicht des Methans, 17 dasjenige der Hydroxylgruppe; V das auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Volum von CH_4 in Kubikzentimeter; S das Gewicht der zu untersuchenden Substanz.

Für die Berechnung des Wasserstoffs von Krystallwasser, dessen beide Wasserstoffatome je ein Molekül Methan frei machen, gelangt man zu der Formel

$$x = (\%\ H) = 0{,}00449 \frac{V}{S}.$$

Ein Zersetzungsgefäß einfacherer Konstruktion ist in Abb. 5 angegeben. Die Substanz befindet sich im äußeren Gefäß B, die Methylmagnesiumjodid-Lösung im inneren Gefäß A, das durch Einschieben des Glasstabes C gegen seine Wandung zertrümmert wird[1]).

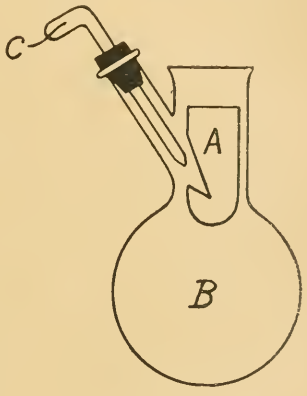


Abb. 5.

Die Resultate mit der Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff sind vorzüglich. Sie erlaubt selbst in Fällen die Hydroxylgruppe mittels der Grignard-Lösung nachzuweisen, wo die gebräuchlichen OH-Reagentien (Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Dimethylsulfat, Phenylisocyanat) versagen.

5. Methode von Hell zur Bestimmung primärer Alkohole[2]). Dieses Verfahren ist ebenfalls ein gasvolumetrisches, eignet sich für Alkohole von höherem Molekulargewicht und beruht auf dem Umstande, daß primäre Alkohole beim Erhitzen mit Alkali unter Abspaltung von Wasserstoff zur entsprechenden Säure oxydiert werden.

$$RCH_2 \cdot OH + KOH = R \cdot COOK + 2\,H_2.$$

Der entweichende Wasserstoff wird gemessen.

Die Substanz wird, gemischt mit Natron- oder Kalikalk, in einem geeigneten Apparat, der mit der Meßröhre verbunden ist, auf 300—310° erhitzt. Wenn die Gasentwicklung beendigt ist, liest man das Wasserstoffvolumen ab und reduziert es auf 0° und 760 mm Druck. Es läßt sich daraus sowohl ein primärer Alkohol von bekanntem Molekulargewicht quantitativ bestimmen, als auch die Molekulargröße ermitteln.

6. Titration der Phenole mit Diazolösungen. (Vgl. auch unter Diazogruppe.) Die auf S. 26 erwähnte Fähigkeit der Phenole, mit Diazolösungen Oxyazofarbstoffe zu bilden, gibt namentlich der Technik ein Mittel an die Hand, die Phenole und Phenollösungen quantitativ auf ihren Gehalt zu untersuchen. Es kann dies gewichtsanalytisch geschehen, indem man den gebildeten

[1]) Nierenstein und Spiers, B. *46*, 3152 (1913). Eine andere Versuchsanordnung zur Bestimmung von gegen Grignard-Reagens empfindlicher Wasserstoffatome siehe K. Heß, B. *48*, 1972 (1915).

[2]) Hell, A. *223*, 269 (1884); vgl. dazu Guerbet, C. r. *153*, 1847 (1911); *154*, 222, 713 (1912); Bl. [4], *11*, 164, 276 (1912).

Farbstoff abfiltriert und wägt oder, was in der Technik gewöhnlich geschieht, man macht eine maßanalytische Bestimmung. Die letztere kann hier nur kurz angedeutet werden[1]).

Für die Titration gebraucht man eine Diazolösung bestimmten Gehaltes. Als solche eignet sich für leicht kombinierende Phenole und Naphthole die durch Diazotieren der Sulfanilsäure erhaltene *p-Diazobenzolsulfosäure* $C_6H_4\begin{cases}N_2\\ \\SO_3\end{cases}$. Noch allgemeiner anwendbar ist das *p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$, von welchem sich z. B. eine $^n/_5$-Lösung bequem auf folgende Weise herstellen läßt. Etwas mehr als die theoretische Menge (13,8 g) p-Nitranilin werden heiß mit 50 ccm einer 5 n-Salzsäure klar gelöst und sofort unter kräftigem Rühren auf ca. 300 ccm feinst zerstoßenes Eis und Wasser gegossen, wobei sich das salzsaure p-Nitranilin in feinsten Kryställchen ausscheidet. Von diesem feinsten Krystallbrei stellt man einige Kubikzentimeter beiseite, zu dem Rest gießt man auf einmal unter kräftigem Rühren 50 ccm einer 2 n-Nitritlösung und läßt weiter rühren. Das p-Nitranilinchlorhydrat geht in kurzer Zeit in Lösung; der kleine Überschuß an Nitrit wird mittels der beiseite gestellten kleinen Menge des p-Nitranilinchlorhydrats weggenommen, indem man von letzterem allmählich in kleinsten Portionen solange zugibt, bis Jodkalium-Stärkepapier nicht mehr gebläut wird. Die klare Diazolösung wird auf 500 ccm gestellt und vor dem Gebrauch eiskalt und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Statt von p-Nitranilin auszugehen, kann man zweckmäßig auch die „*Nitrosamin-Paste*" der Technik benutzen, das Isodiazotat der Formel $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot ONa + H_2O$, welche vorher durch Auswaschen mit gesättigter Kochsalzlösung gehörig von Nitrit befreit werden muß. Man stellt sich daraus durch Versetzen mit der theoretischen Menge konzentrierter Salzsäure (2 Mol.) eine $^n/_{10}$ Lösung her. Zu diesem Zwecke wird die Diazolösung mit reinstem sublimierten *β-Naphthol* eingestellt.

1,44 g β-Naphthol (Mol.-Gewicht = 144), entsprechend 100 ccm einer $^n/_{10}$-Lösung, werden mit 2 ccm Natronlauge (1:2) und 10—20 ccm warmem Wasser gelöst, sodann auf 2—2½ l verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit ca. 50 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt. Man läßt zu der Gesamtlösung von der zu titrierenden Diazolösung aus einer Bürette so lange zufließen, als sich noch Farbstoff bildet und prüft gegen das Ende der Reaktion durch Tüpfeln mit den beiden Flüssigkeiten auf Filtrierpapier. Zeigt der farblose Auslauf eines Tropfens der Farbbrühe, mit Diazolösung betupft, noch Farbstoffbildung, so ist mit dem Titrieren weiter zu fahren. Zum Schluß der Titration filtriert man eine Probe (3—4 ccm) der Farbstoffbrühe ab, teilt das Filtrat in zwei Teile und prüft den einen Teil mit einem Tropfen Diazolösung, den zweiten Teil mit β-Naphthollösung; gibt auch die β-Naphthollösung Rotfärbung, so ist der Endpunkt der Reaktion erreicht.

Ganz gleich verfährt man bei der Titration der Phenole mit der eingestellten Diazolösung. — Wegen der großen Empfindlichkeit der Diazolösung aus p-Nitranilin gegenüber Alkalihydraten und -carbonaten sind die letzteren zu vermeiden, evtl. in der Phenollösung mittels Essigsäure oder Salzsäure abzustumpfen. Man gibt dann zur Neutralisierung der Lösung noch genügende Mengen Natriumacetat oder Natriumbicarbonat hinzu. — Bei der Titration ist ferner für sofortiges Ausfallen des Farbstoffes zu sorgen, was man durch Aussalzen mittels Natriumchlorid bei einzelnen Titrationen unterstützt.

Beispiel: **Titration des 2-Naphthol-6-sulfosauren Natriums (Schäffersalz).** 2,46 g der Substanz (Mol. 246) werden in etwa 200 ccm Wasser gelöst, mit 10 g Natriumbicarbonat und 50 ccm konz. Kochsalzlösung versetzt. Unter beständigem Rühren läßt man n/5-Diazolösung zufließen, bis bei der Tüpfelprobe keine Farbstoffbildung mehr nachzuweisen ist. Verbrauch an n/5-Diazolösung: 44,2 ccm. Demnach ist das Schäffersalz $2 \times 44{,}2 = 88{,}4\%$ig oder das korrigierte Molekulargesicht ist: 278.

---

[1]) Vgl. Schwalbe, B. *38*, 3072 (1905); Bucherer, Z. ang. *20*, 877 (1907).

In gleicher Weise wie die Phenole werden nach dieser Methode auch die aromatischen Amine in mineralsaurer oder essigsaurer Lösung bestimmt.

7. Titration von Phenolen mit Brom oder Jod. Phenole nehmen Brom unter Bildung von Substitutionsprodukten leicht auf; so entsteht aus Phenol unter gewissen Bedingungen *2,4,6-Tribromphenol.*

$$C_6H_5 \cdot OH + 6\,Br = C_6H_2 \cdot OH \cdot Br_3 + 3\,HBr.$$

o- und p-Kresol bilden Disubstitutionsprodukte, m-Kresol ein Trisubstitutionsprodukt usw. Die Bromatome gehen dabei in Ortho- und Para-Stellung zum Hydroxyl.

Aus dem Verbrauch an Brom läßt sich die Menge des vorhandenen Phenols berechnen. Die Methoden dafür sind titrimetrische und werden hauptsächlich in der Technik gebraucht[1]).

Man verwendet zur Titration eine $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung, welche aus Kaliumbromid bei Gegenwart von Säure Brom frei macht.

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br.$$

Ist gleichzeitig eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Phenols vorhanden, so wird das Brom von demselben aufgenommen. Das Ende der Reaktion gibt sich durch das Auftreten von freiem Brom zu erkennen, auf welches mittels Jodkalium-Stärkepapier geprüft wird.

Man kann jedoch auch so verfahren, daß man zunächst einen Überschuß von Kaliumbromatlösung zu Phenol, Kaliumbromid und Schwefelsäure fließen läßt und das überschüssige Brom mittels Jodkalium und Natriumthiosulfat zurücktitriert. — Es ist jedoch zu bemerken, daß unter letzteren Bedingungen auch das Hydroxylwasserstoffatom durch Brom ersetzt wird; so entstehen aus o- und p-Kresol *Dibromkresolbromide* $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OBr$[2]).

Ähnliche Methoden gründen sich auf das Vermögen der Phenole, Jodsubstitutionsprodukte zu bilden[3]).

8. Bestimmung des phenolischen Hydroxyls mit Natriumamid[4]). Phenole reagieren mit Natriumamid nach der Gleichung

$$R \cdot OH + NaNH_2 = R \cdot ONa + NH_3.$$

Man läßt die Reaktion in einem geeigneten Apparat in Benzollösung vor sich gehen, fängt das Ammoniak in Schwefelsäure auf und titriert. Feuchtigkeit ist peinlich auszuschließen, da auch Wasser das Natriumamid zersetzt; das gleiche tun auch Alkohole und Amine; auch Ketone reagieren damit. Fehlergrenze $\pm$ 2%.

Darstellung von Natriumamid vgl. Sulfonsäuregruppe.

Siehe im Übrigen unter Maßanalyse, Bd. I S. 214.

9. Methode von Daniel und Nierenstein[5]). Sie beruht auf der Verseifung der Carbalkyloxy-Derivaten (Verseifungsmittel ist 50%ige Pyridinlösung) und Wägen der entwickelten Kohlensäure

$$RO \cdot COOR' + H_2O = R \cdot OH + R' \cdot OH + CO_2.$$

10. Alkylierung und quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe nach Zeisel. Siehe im Abschnitt Alkoxylgruppe ds. Bds. und vgl, Bd. I S. 220.

---

[1]) Über die einschlägige Literatur vgl. Vaubel, Die physikalischen und chemischen Methoden der quant. Bestimmung organ. Verbindungen (1902), II. Band. S. 163ff.; H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 3. Aufl. (1916), S. 484.

[2]) Vgl. Ditz und Cedivola, Z. Ang. *37*, 873 (1899); *38*, 897 (1899); vgl. hierzu die Angaben von Thiele und Eichwede über die Konstitution des Tribromphenolbroms, B. *33*, 673 (1900). [3]) Vgl. Vaubel, loc. cit., S. 218, 238; H. Meyer, loc. cit.

[4]) Schryver, C. *1899*, II, 350. [5]) Daniel u. Nierenstein, B. *44*, 701 (1911).

11. Quantitative Fällung mit Furol[1]). Für die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und von Resorcin ist vorgeschlagen worden, ihre Fällung in salzsaurer Lösung mit Furol zu benutzen, welches damit schwer lösliches Furolphloroglucid (resp. Furol-Resorcid) gibt, — die zur Wägung gebracht werden können.

III. Einführung.

Die Verfahren zur Einführung der Hydroxylgruppe in einen Atomkomplex sind für das alkoholische und das phenolische Hydroxyl vielfach verschieden. Im folgenden findet man deshalb innerhalb der einzelnen Reaktionsgruppen die Darstellungsweisen für Alkohole und Phenole getrennt behandelt, und zwar folgt der Besprechung der Alkohole jene der Phenole, Naphthole und anderer Körperklassen.

A. Einführung der Hydroxylgruppe durch Umwandlung anderer Gruppen.

1. Oxydation.

Die Einführung von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff durch direkte Oxydation ist eine selten gelingende Operation. Vielfach wird nämlich durch die Bildung der Hydroxylgruppe die Oxydationsfähigkeit des Körpers so sehr gesteigert, daß die angewandten Oxydationsmittel direkt zu höheren Oxydationsstufen oder sogar zur Molekülspaltung führen. Der gewöhnlichere Weg, Wasserstoff durch Hydroxyl zu ersetzen, ist in der aliphatischen Reihe jener auf dem Umwege über die Halogenverbindungen (S. 37ff.) in der aromatischen Reihe jener über die Nitro-Amido-Diazogruppe oder über die Sulfogruppe. Doch liegen mitunter im Bau eines Moleküls die Bedingungen vor, welche die Einführung der Hydroxylgruppe durch Oxydation gestatten. Sie sind im Kapitel über Oxydation aufzusuchen. Einige Hinweise mögen das Aufsuchen erleichtern.

$CH_3 \rightarrow CH_2OH$ siehe 2. Bd., S. 5.
$CHO \rightarrow COOH$ neben CH_2OH, S. 30ff.
$CH_2 \rightarrow CH(OH)$, S. 35ff.
$CH \rightarrow C(OH)$, S. 52ff.
$\cdot HC:CH\cdot \rightarrow \cdot(HO)HC\cdot CH(OH)\cdot$ S. 106ff.
Phenole aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, S. 56ff.
Hydroxylierung in der Anthrachinonreihe S. 58ff. Vgl. auch unter Chinongruppe.
Hydroxylierung heterocyclischer Verbindungen, S. 61.
Phenole aus ungesättigten Ketonen der hydroaromatischen Reihe, S. 76.

2. Reduktion.

Siehe 2. Bd. über Reduktion.
$CHO \rightarrow CH_2OH$, S. 199,
$CO \rightarrow CH(OH)$; $CO \rightarrow C(OH)$, Pinakonbildungen, S. 206.
$COOH \rightarrow CH_2OH$, S. 245.

[1]) Votoček und Potměšil. B. *49*, 1185, 2546 (1916).

Verknüpfung von Kohlenstoffatomen durch Reduktion, S. 226.

Gewinnung von Aminophenolen durch elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern, 1. Bd., S. 884; 2. Bd., S. 338.

3. Umwandlung von Halogenverbindungen und Estern.

A. Es entstehen Alkohole:

Durch Verseifung der Ester; es kommen für ihre praktische Gewinnung vor allem die Ester der Halogenwasserstoffsäuren in Betracht, die *Alkylhalogenide*. Von diesen sind besonders die Jodide reaktionsfähig; die Bromide zeigen größeres Reaktionsvermögen als die Chloride.

$$CH_3 \cdot CH_2J + H_2O = CH_3 \cdot CH_2OH + HJ.$$

Aus Dihalogensubstitutionsprodukten entstehen zweiwertige Alkohole, wenn die beiden Halogenatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften. Jedoch führt die gleiche Behandlung von Dihalogenderivaten, welche die Halogene am gleichen Kohlenstoffatom enthalten, zu Aldehyden und Ketonen (siehe den Abschnitt „Aldehyde und Ketone" in diesem 3. Bande.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

Befindet sich das Halogen an einem ungesättigten Kohlenstoffatom, so entsteht durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl nie ein ungesättigter Alkohol, sondern durch Umlagerung ein Aldehyd oder Keton.

2-Brompropen gibt z. B. beim Erhitzen mit Wasser Aceton, nicht ein Propenol[1]).

$CH_2: CHBr \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (nicht $CH_2: CH(OH) \cdot CH_3$).

Verschieden leicht und unter Bildung verschiedener Produkte geht der Austausch von Halogen gegen Hydroxyl bei den halogensubstituierten Fettsäuren vor sich. α-halogenierte Säuren gestatten den Austausch schon beim Kochen mit Wasser: Chloressigsäure $CH_2Cl \cdot COOH$ liefert so leicht *Glykolsäure* $CH_2(OH) \cdot COOH$. β-halogenierte Säuren jedoch liefern leicht *ungesättigte Verbindungen*, oft schon beim Neutralisieren mit Natriumcarbonat. γ-halogenierte Säuren liefern unter den gleichen Bedingungen glatt *Lactone* (vgl. „Carboxylgruppe" in diesem 3. Bande).

Methoden der Verseifung von Halogenverbindungen.

a) Die Verseifung der Halogenverbindungen läßt sich mitunter schon mit **Wasser** allein vornehmen, namentlich neigen dazu die sehr reaktionsfähigen tertiären Halogenverbindungen, welche durch dieses Mittel bisweilen neben primären Halogenverbindungen gespalten werden, indes die letzteren unangegriffen bleiben. Besonders leicht erfolgt der Austausch von Halogen gegen Hydroxyl mittels Wasser bei den Triphenylhalogenmethan-Verbindungen.

So entsteht *Isopropylalkohol* $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ beim längeren Erhitzen von Isopropyljodid mit 20 Teilen Wasser auf 100°[2]); *Triphenylcarbinol* $(C_6H_5)_3C \cdot OH$ hingegen entsteht aus Triphenylchlormethan sehr rasch durch warmes Wasser.

Aber auch bei nicht tertiären Halogenverbindungen scheinen zwei oder auch nur eine Phenylgruppe am gleichen Kohlenstoffatom mitunter lockernd auf das Halogen zu wirken.

---

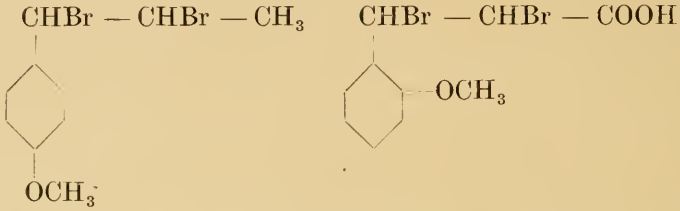
[1]) Linnemann, A. *161*, 66 (1872). [2]) Niederist, A. *186*, 391 (1877).

Diphenylbrommethan, $C_6H_5—CHBr—C_6H_5$, tauscht beim Erhitzen mit Wasser auf 150° das Brom gegen Hydroxyl aus unter Bildung von *Benzhydrol* $C_6H_5 — CH(OH — C_6H_5$.

β-Phenylhydracrylsäure (gew. Phenylmilchsäure) $C_6H_5 — CH(OH) — CH_2 — COOH$ entsteht aus β-Bromhydrozimtsäure beim Kochen mit Wasser[1]).

Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$ tauscht beim Kochen mit Wasser nur das dem Phenyl benachbarte Bromatom gegen Hydroxyl aus unter Bildung von *Phenyl-α-brom-β-milchsäure*[2]).

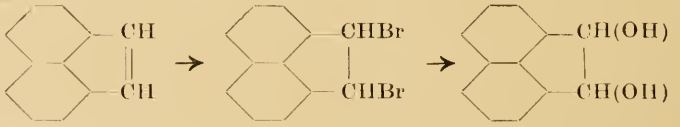
Sehr leicht tauschen auch die Halogenverbindungen der sog. Pseudophenole, meist Chlor- oder Bromverbindungen von o- und p-Oxybenzylbromiden z. B. $HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2Br$, *das aliphatisch gebundene Bromatom mit Wasser gegen Hydroxyl aus*[3]). Für die Umsetzung verwendet man auch **Wasser in Acetonlösung.** Ebenso auffallend reaktionsfähig erweist sich das dem Phenylkern benachbarte Bromatom in den *Dibromiden der Olefinphenole und deren Äther*[4]), z. B. in den Verbindungen



in welchen das bewegliche Bromatom mit wässerigem Aceton gegen Hydroxyl ausgetauscht werden kann.

Bei der *Glycerin*-Synthese nach Friedel und Silva[5]) erfolgt die Verseifung des sym. Trichlorpropans $CH_2Cl — CHCl — CH_2Cl$ ebenfalls durch Erhitzen mit Wasser.

Das durch Addition von Brom an Acenaphthylen entstehende Dibromid gibt bereits beim Kochen mit Wasser *Acenaphthylenglykol*[6]).



b) Statt Wasser allein gebraucht man dieses häufiger mit einem Zusatz von Alkali, z. B. **Kalilauge, Natronlauge, Kaliumcarbonat, Alkalibicarbonat.** Dabei ist es nicht immer gleichgültig, welches dieser Verseifungsmittel benutzt wird; die energischer als Carbonat wirkende Kalilauge kann das Molekül auch in anderer Richtung angreifen.

p-Cyanbenzylchlorid $C_6H_4(CN) \cdot CH_2Cl$, mit Kaliumcarbonatlösung gekocht, gibt *p-Cyanbenzylalkohol* $C_6H_4(CN) \cdot CH_2OH$[7]), mit kaustischem Kali hingegen entsteht die *Benzyläther-dicarbonsäure* $[C_6H_4(COOH) \cdot CH_2]_2O$[8]).

---

[1]) Fittig und Binder, A. *195*, 138 (1879).

[2]) Erlenmeyer, B. *13*, 310 (1880); *24*, 2831 (1891).

[3]) Auwers u. Avery, B. *28*, 2915 (1895); Auwers u. Braun, B. *29*, 2330 (1896).

[4]) Werner, Schorndorff und Chorower, B. *39*, 27 (1906); Hoering, B. *40*, 2174 (1907).

[5]) Friedel u. Silva, C. r. *74*, 805 (1872); *76*, 1594 (1873).

[6]) Ewan und Cohen, Soc. *55*, 578 (1889); Gräbe und Jequier, A. *290*, 205 (1896).

[7]) Banse, B. *27*, 2177 (1894).

[8]) Günther, B. *23*, 1061 (1890).

o-Xylylenalkohol (*Phtalylalkohol*) $C_6H_4\langle^{CH_2\cdot OH}_{CH_2\cdot OH}$ entsteht (wie auch seine Isomeren) aus Xylylenchlorid oder Xylylenbromid durch Kochen mit Sodalösung. — Erhitzen von o-Xylylenbromid mit Ätzkali liefert *o-Xylylenoxyd* (*Phthalan*) $C_6H_4\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle O$ [1]).

Darstellung von Äthylenglykol aus Äthylenbromid [2]). 188 g Äthylenbromid, 138 g Kaliumcarbonat und 1 l Wasser werden ca. 18—20 Stunden unter Rückfluß im Sieden erhalten, worauf alles Äthylenbromid verschwunden ist. Man dampft die Lösung bis zur Ausscheidung von Kaliumbromid auf dem Wasserbade ein, am besten bei stark vermindertem Druck, versetzt den Rückstand mit Alkohol und saugt das Kaliumbromid ab. Aus dem Filtrat wird zunächst der Alkohol abdestilliert, dann der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Glykol wird aus den zwischen 170—200° übergehenden Anteilen durch nochmaliges Fraktionieren gewonnen. Ausbeute 20—22 g. Nebenprodukt ist *Vinylbromid*.

Auch **aus Aethylenchlorid** [3]) läßt sich Aethylenglykol erhalten, wenn man z. B. 100 Teile Aethylenchlorid mit 180 Teilen Natriumbicarbonat und 1900 Teilen Wasser bei Gegenwart von Kupfer 6 Stunden im Autoklaven auf 130—140° erhitzt, dann mit Salzsäure neutralisiert, eindampft und fraktioniert. Ausbeute: 50—55 Teile Aethylenglykol. Vgl. a. S. 41.

Ganz ähnlich wie Glykol entsteht *Phenyläthylenglykol* aus dem Bromadditionsprodukt des Styrols.

$$C_6H_5\cdot CH:CH_2 \rightarrow C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2Br \rightarrow C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH).$$

Analog gewinnt man auch *ac-Tetrahydronaphthylen-glykol* beim Kochen des entsprechenden Dibromids mit Kaliumcarbonat.

$$C_6H_4\langle^{CH_2\cdot CHBr}_{CH_2\cdot CHBr}\rangle \longrightarrow C_6H_4\langle^{CH_2\cdot CH(OH)}_{CH_2\cdot CH(OH)}\rangle$$

c) Außer den genannten alkalischen Verseifungsmitteln kommen in Anwendung **Bleioxyd** [4]) und Wasser, ferner **gelöschter Kalk, Barytwasser, Calciumcarbonat** und Wasser.

Zahlreich sind die zu Patenten angemeldeten Verfahren für die Gewinnung des *Methylalkohols aus Methylchlorid*, so z. B. durch Erhitzen des Methylchlorids mit Kalilauge im Autoklaven auf 200 bis 140° [5]); Erhitzen mit Wasser und Kalk im Autoklaven bei 20 Atmosphären (190°), indem man bei dieser Temperatur das Methylchlorid eindrückt (Nebenprodukt 5—10% *Methyläther* [6])); Erhitzen des Methylchlorids im Autoklaven mit **Kalkmilch und salzsaurem Trimethylamin** bei 140° [7]).

Barytwasser diente z. B. zur Gewinnung von *p-Oxymethylbenzoësäure* [8]) aus dem durch Bromierung der Toluylsäure erhaltenen Halogenprodukt

$$COOH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \rightarrow COOH\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br \rightarrow COOH\cdot C_6H_4\cdot CH_2OH.$$

Kaltes Barytwasser wurde benutzt zur Darstellung von *Glykolaldehyd*, $CH_2(OH) — CHO$, aus Bromacetaldehyd [9]).

Calciumcarbonat wurde verwendet zur Überführung des o-Nitrobenzylchlorids in *o-Nitrobenzylalkohol* [10]).

---

[1]) Willstätter und Veraguth, B. *40*, 965 (1907).
[2]) Zeller und Hüfner, J. pr. (2), *11*, 231.
[3]) Matter, D.R.P. 299074. [4]) Flawitzky, A. *175*, 380 (1875).
[5]) Deutsche Petrol-Akt.-Ges., D. R. P. Anmeldung D 34746.
[6]) Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. Anmeldung D 42627; Szarvasi, Engl. Pat. 159842; C. 1921, IV, 653.
[7]) Höchst, D. R. P. Anmeldung F. 47479.
[8]) Dittmar und Kekulé, A. *162*, 341 (1872); Einhorn und Ladisch, A. *310*, 203 (1900). [9]) E. Fischer und Landsteiner, B. *25*, 2549 (1892).
[10]) Häussermann und Beck, B. *25*, 2445 (1892).

Glykolsäure entsteht aus Monochloressigsäure beim Kochen mit Wasser und Marmor[1]). Verwendet man hingegen zur Verseifung Kalkmilch (auch Baryt, Strontian), so entsteht neben Glykolsäure als Hauptprodukt ihr ätherartiges Anhydrid, die *Diglykolsäure* $O\langle^{CH_2-COOH}_{CH_2-COOH}$[2]).

Darstellung von Glykolsäure. 500 g Chloressigsäure werden mit 4 l Wasser und 560 g sehr fein gepulvertem Marmor 2—3 Tage gekocht, bis die Entwicklung von CO_2 aufgehört hat; man läßt dann erkalten. Dabei entstehen 2—3 Schichten von Salz. Man erwärmt nun nochmals, bis sich die oberste Salzschicht aufgelöst hat, filtriert und kocht den Rückstand mehrere Male mit Wasser aus. Man saugt das nach einigen Tagen ausgeschiedene Calciumglykolat ab, rührt mit Wasser an und saugt und preßt nochmals ab, um das Calciumchlorid zu entfernen. Die freie Glykolsäure wird erhalten, indem man die heiße Lösung des Calciumglykolats mit der gerade nötigen Menge Oxalsäure zersetzt, durch Filtrieren vom Calciumoxalat befreit und schließlich eindampft.

Um Hydroxyl in Aminosäuren, deren Aminogruppe dem Carboxyl nicht benachbart ist, mittels Halogen einzuführen, werden die Aminogruppen zunächst acyliert (z. B. benzoyliert), dann beispielsweise bromiert, dann durch Kochen mit Calciumcarbonat das Halogen gegen OH ausgetauscht und schließlich die Benzoylgruppe abgespalten[3]).

$$NH_2\cdot(CH_2)_4\cdot CH_2\cdot COOH \xrightarrow{C_6H_5\cdot COCl} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot(CH_2)_4\cdot CH_2\cdot COOH \xrightarrow{Br}$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH(CH_2)_4\cdot CHBr\cdot COOH \xrightarrow{H_2O+CaCO_3} C_6H_5\cdot CO\cdot NH(CH_2)_4\cdot CH(OH)\cdot COOH \xrightarrow{Säure} NH_2\cdot(CH_2)_4\cdot CH(OH)\cdot COOH.$$

Von den angeführten Verseifungsmitteln ist zu erwähnen, daß die Alkalien (namentlich in alkoholischer Lösung) durch Abspalten von Halogenwasserstoff mitunter zu ungesättigten Verbindungen führen.

Während, wie oben S. 38 erwähnt wurde, Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5-CHBr-CHBr-COOH$ beim Kochen mit Wasser Phenyl-α-brom-β-Milchsäure entstehen läßt, wird sie mit alkoholischem Kali in *α-Bromzimtsäure* $C_6H_5-CH=CH\cdot COOH$ übergeführt. Über den Austausch beider Bromatomatome der Phenyldibrompropionsäure siehe unten.

d) Wegen dieser Gefahr der Bildung ungesättigter Verbindungen wählt man für die Verseifung sehr gern **frisch gefälltes Silberoxyd,** das schon in der Kälte reagiert.

$$C_2H_5J + Ag(OH) = C_2H_5(OH) + AgJ.$$

Dibromide der Alkylene können unter dem Einfluß verschiedener der genannten Reagenzien ebenfalls leicht Bromwasserstoff abspalten und weniger reaktionsfähige Monohalogensubstitutionsprodukte der Alkylene bilden. Man erhält z. B. beim Versuch der Umwandlung von Äthylenbromid zu Glykol mit wäßrigem und alkoholischem Ätzkali *fast ausschließlich Vinylbromid* $CH_2:CHBr$, mit Alkalicarbonat *Glykol und Vinylbromid*; mit Wasser allein bei 100°[4]) oder mit Silbercarbonat und Wasser bei 55° bildet sich *nur Glykol.*

e) Aber auch bei Verwendung von Silberoxyd ist mitunter die Bildung von Alkylenen oder selbst der Eintritt von Umlagerungen nicht ausgeschlossen[5]).

Wegen der Möglichkeit, durch Alkylenbildung und Kondensationsreaktionen unerwünschte Nebenprodukte zu erhalten, empfiehlt es sich, die Halogenverbindungen nicht direkt zu

[1]) Hölzer, B. *16*, 2954 (1883). [2]) Schreiber, J. pr. (2), *13*, 436.
[3]) E. Fischer und Zemplén, B. *42*, 4878 (1909).
[4]) Niederist, A. *196*, 354 (1879). [5]) Linnemann, A. *162*, 15 (1872).

spalten, sondern sie zuerst in die *Essigsäureester* zu verwandeln und diese zu verseifen.

Die Überführung in die Essigsäureester läßt sich leicht mit **Silber-** oder **Kaliumacetat** in Eisessiglösung bewirken. Silberacetat hat für viele Umsetzungen den Vorteil, daß es bei niedrigerer Temperatur reagiert. Die Verseifung der Acetate wird mittels Alkalihydroxyd vorgenommen; an dessen Stelle läßt sich auch Ätzkalk oder Baryt verwenden[1]). Noch geeigneter erscheint die Verseifung durch kurzes Kochen mit 1—2% Chlorwasserstoffsäure enthaltendem Methylalkohol[2]).

Darstellung von Äthylenglykol aus Glykoldiacetat.

a) Glykoldiacetat[3]). 60 g Äthylenbromid werden am Rückflußkühler mit 20 g Eisessig und 60 g frisch geschmolzenem, pulverisiertem Kaliumacetat 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt und sodann destilliert. Man versetzt das Destillat mit weiteren 60 g Äthylenbromid und 80 g Kaliumacetat, erhitzt wieder 2—3 Stunden zum Sieden und destilliert. Das Destillat wird unter Benutzung eines Hempelschen Aufsatzes durch fraktionierte Destillation in drei Fraktionen getrennt: 1. bis 140°, 2. 140—175°, 3. 175° bis zum Ende. Fraktion 2 und 3 liefern durch nochmalige Destillation zwischen 180—190° reines Glykoldiacetat. Was unter 180° übergeht, wird durch dreistündiges Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumacetat nochmals auf Glykoldiacetat verarbeitet. Gesamtausbeute 85 g.

Eine andere Methode der Darstellung von Glykoldiacetat beruht auf dem Erhitzen von Äthylendichlorid mit entwässertem Natriumacetat bei Gegenwart von Glykoldiacetat[4]). Vgl. a. S. 39.

b) Verseifung des Glykoldiacetats. 50 g Glykoldiacetat werden mit 35 g frisch gelöschtem, bei 150° getrocknetem Kalk im Rundkolben gemischt und ca. 4 Stunden am Rückflußkühler auf 170—180° erhitzt. Man destilliert das gebildete Glykol unter Erzeugung eines möglichst guten Vakuums auf dem Luftbade ab, zunächst bei 150°, gegen das Ende bei 200°, schüttelt das Destillat zur Entfernung des unveränderten Glykoldiacetats zweimal mit dem gleichen Volumen trockenen Äthers, hebt die Ätherschicht, welche das Diacetat gelöst enthält, ab und destilliert das Glykol, indem man die Fraktion oberhalb 185° gesondert auffängt. Siedepunkt 197°. Ausbeute 16—18 g.

Noch besser verläuft die Verseifung des Diacetats durch kurzes Kochen mit Methylalkohol, der 1% Chlorwasserstoff enthält.

In gleicher Weise gewinnt man leicht *Trimethylenglykol* $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ aus Trimethylenbromid über das Diacetat.

Bevor die Grignardsche Synthese bekannt war (siehe S. 63), galt als zweckmäßigste Darstellungsweise des *Benzhydrols* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ jene aus dem Diphenylbrommethan, welches durch Bromieren von Diphenylmethan in der Hitze gewonnen wird[5]); daraus wird mit Natriumacetat der Essigsäureester bereitet und dieser mit alkoholischem Kali verseift. Behandelt man nämlich Diphenylbrommethan direkt mit alkoholischem Kali, so entsteht der *Benzhydroläthyläther*.

Darstellung von Benzhydrol[6]). Diphenylbrommethan wird in eine heiße Lösung von geschmolzenem Natriumacetat (1½ Mol.) in Eisessig gebracht und zur Vollendung der Umsetzung 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Zusatz von Wasser, Extraktion mit Äther, Waschen dieser Lösung mit Alkali wird Benzhydrolacetat (Schmp. 45°) glatt erhalten. Es wird durch 3—6stündiges Stehenlassen mit 1½ Mol. alkoholischem Kali in der Kälte quantitativ in Benzhydrol übergeführt, das bei Zusatz von Wasser sofort in Krystallen ausfällt. Zur Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin. 124 g Diphenylbrommethan geben 84 g Benzhydrol.

Acetophenonalkohol (*Benzoylearbinol*) $C_6H_5 — CO — CH_2 \cdot OH$ entsteht aus dem

---

[1]) Henry, C. *1899*, I, 968. [2]) Henry, C. *1907*, I. 1314.
[3]) Seelig, D. R. P. 41507; Winther, I, 63.
[4]) K. H. Meyer, D. R. P. 332677.
[5]) Friedel und Balsohn, Bl. *33*, 339 (1880); C. *1880*, 313.
[6]) Nef, A. *298*, 233 (1897).

ω-Bromacetophenon $C_6H_5 — CO \cdot CH_2Br$ durch Umwandlung in das Acetat und Verseifen desselben mit Soda[1]).

Phenylacetylcarbinol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ wird aus α-Brombenzylmethylketon $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$ über das Acetat gewonnen[2]).

Ein Verfahren zur Gewinnung von Methylalkohol aus Methylchlorid über das Acetat besteht darin, daß in ein geschmolzenes Gemisch von gleichen Molekülen Natrium- und Kaliumacetat Methylchlorid eingeleitet und der gebildete Ester durch Gemische der Laugen der gleichen Alkalien verseift wird. Nach Abtrennung der Chloride werden die unverbrauchten Alkalisalze und die entstandenen Salzgemische von neuem zur Esterbildung benutzt[3]).

Es kann sich in gewissen Fällen empfehlen, aus den Halogenverbindungen statt der Essigsäureester die Ester anderer Säuren, z. B. der Benzoësäure, herzustellen und diese zu verseifen.

So gelangt man zu einer inaktiven Form der *Phenylglycerinsäure* (IV.), indem man an Zimtsäureester (I.) Brom addiert, das Bromprodukt (II.) mit Silberbenzoat behandelt und den Dibenzoylkörper (III.) mit alkoholischem Kali verseift[4]).

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH{:}\,CH \cdot COOR \rightarrow \text{II. } C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOR$$
$$\rightarrow \text{III. } C_6H_5 \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot COOR$$
$$\rightarrow \text{IV. } C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH.$$

Stilbendibromid oder -chlorid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ mittelst Silberacetat oder Silberbenzoat in die Hydrobenzoïnester übergeführt und dann mit alkoholischem Ammoniak verseift, führt zu den zwei optisch inaktiven Formen des *Hydrobenzoïns* und *Isohydrobenzoïns* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Nimmt man die Umwandlung mit Kaliumacetat vor, so bildet sich in der Hauptsache Isohydrobenzoïn, mit Silberoxalat in der Hauptsache Hydrobenzoïn[5]).

f) Eine Methode, Hydroxyl vermittelst Ester in aliphatische Ketten einzuführen, beruht auf der Verwendung von halogenierten Alkylbenzoaten zu geeigneten Kondensationen. Als solche sind z. B. die gebromten Benzoësäureester $Br(CH_2)_x \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ durch Einwirkung von diprimären Dibromalkylen auf Natriumbenzoat ziemlich leicht zugänglich.

Darstellung von γ-Brompropylbenzoat, $Br(CH_2)_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$[6]). 1½ Mol. Trimethylenbromid und 1 Mol. trockenes Natriumbenzoat werden im Ölbad ca. 10 Std. auf 200° erhitzt, die gelbe dünnflüssige Masse mit Wasser und Äther versetzt, die Ätherschicht mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich im Vakuum destilliert. Unter 15 mm geht bei 60—90° als Vorlauf unverändertes Trimethylenbromid über, bei 160 bis 190° der gebromte Ester; der bedeutende Rückstand ist Trimethylendibenzoat $C_6H_5 \cdot COO \cdot (CH_2)_3 \cdot OCO \cdot C_6H_5$. Ausbeute an γ-Brompropylbenzoat ca. 30%; bei Verwendung von Tribrombutan steigt die Ausbeute an Ester auf 55%, von Dibrompentan auf 60 und in der Heptanreihe auf 75%.

Als Beispiel der Verwendung von Bromalkylbenzoat diene die

Darstellung von γ-Oxypropyl-dimethylamin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$[7]). Eine etwa 30%ige Benzollösung von 2 Mol. Dimethylamin werden mit einem Mol. Brompropylbenzoësäureester vereinigt und im Rohr ca. 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; dann setzt man Äther und verdünnte Salzsäure zu und schüttelt gut durch. Die getrennte wässerige Schicht wird unter Kühlung alkalisch gemacht, das abgeschiedene basische Öl in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Unter 20 mm geht bei

---

[1]) Hunnius, B. *10*, 2010 (1877); Fischer und Busch, B. *24*, 2680 (1891); Störmer, B. *39*, 2294 (1906).

[2]) Corapelle, G. *33*, II, 261 (1903); C. *1904*, I, 24.

[3]) Deutsche Petroleum-Akt.-Ges., D. R. P. Anmeldung D 37 544.

[4]) Anschütz und Kinnecutt, B. *12*, 537 (1879).

[5]) Forst und Zincke, A. *182*, 262 (1876).

[6]) v. Braun, B. *46*, 1782 (1913). [7]) v. Braun, B. *49*, 969 (1916).

159—160° reines Benzoyl-γ-Oxypropyldimethylamin $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$ in einer Ausbeute von fast 90% über. — Zum Verseifen des Esters wird die Flüssigkeit mit einer 10%igen Lösung von 4—5 Mol. NaOH übergossen, in der Wärme bis zur Bildung einer klaren Lösung Alkohol zugegeben und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man säuert schwach an, treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab, macht alkalisch und treibt nun die Base mit Wasserdampf über. Die isolierte, mit Stangenkali getrocknete Base wird fraktioniert und geht bei 163—164° konstant über.

g) Eine Synthese höherer Glykole aus Dihalogenverbindungen über die Acetate, welche zugleich mit einer neuen Kohlenstoffverkettung verbunden ist, erklärt folgendes Reaktionsschema[1]):

$$\underset{\text{1,6-Dibromhexan}}{Br \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2Br} \xrightarrow{CH_3ONa} \underset{\text{1-Brom-6-methoxyhexan}}{CH_3O \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2Br} \xrightarrow{Mg + CH_2Br \cdot O \cdot CH_3}$$

$$\underset{\text{1,7-Dimethoxyheptan}}{CH_3O \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{1,7-Dibromheptan}}{Br \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2Br} \xrightarrow{Silberacetat}$$

$$\underset{\text{Heptandioldiacetat}}{CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_3} \xrightarrow{Natronkalk}$$

$$\underset{\text{Heptandiol (1,7) (Heptamethylenglykol).}}{HO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot OH}$$

h) Über weitere Fälle der intermediären Bildung von Estern zur Einführung der Hydroxylgruppe siehe 2. Bd. S. 771. — Als Esterverseifung ist auch die Aufspaltung der Lactone zu betrachten, siehe „Carboxylgruppe" dieses Bandes.

i) Die Methode der Alkoholgewinnung aus den Estern kann auch dazu dienen, um aus nicht ganz reinen oder technischen Produkten absolut reinen Alkohol darzustellen. Man bindet dann den zu reinigenden Alkohol zuerst an eine organische Säure und verseift hierauf den gereinigten Ester. Zum Teil ist darauf bereits S. 1ff. hingewiesen worden. Als Säuren eignen sich u. a. Oxalsäure[2]), Benzoësäure[3]), Ameisensäure[4]) neben den an genannter Stelle (S. 9ff.) zitierten Kohlensäurederivaten. — Aus Kaliummethylsulfat haben Klason und Norlin[5]) durch Verseifung ganz reinen Methylalkohol hergestellt.

B. Es entstehen Phenole:

Der Austausch von aromatisch gebundenen Halogenatomen gegen Hydroxyl erfolgt namentlich in der Benzolreihe viel schwieriger als bei Halogenalkylen.

a) Die einfach halogenierten Benzolkohlenwasserstoffe, welche keine weiteren Substituenten enthalten, galten früher dem Umtausch gegen Hydroxyl beim Behandeln mit **geschmolzenen Alkalien** unzugänglich. Doch konnte man eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit beim Vorhandensein weiterer Halogensubstituenten bemerken.

Während man aus Jodbenzol durch schmelzendes Kali keine Spur Phenol erhält, entsteht durch Erhitzen von m-Dibromtoluol $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Br_2$ (3:5) mit Alkali *Orcin* $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2$[6]). Durch Erhitzen von Perchlorbenzol C_6Cl_6 in Glycerinlösung mit Ätznatron auf 250—280° gewinnt man *Perchlorphenol* $C_6Cl_5 \cdot OH$[7]).

---

[1]) Hamonet, C. r. *138*, 813. 1609 (1904); C. *1904*, I, 1195; *139*, 59 (1904); C. *1904*, II, 587. — Dionneau, C. r. *142*, 91 (1906); C. *1907*, I, 443; *145*, 127 (1907); C. *1907*, II, 1059.

[2]) Wöhler, A. *81*, 376 (1852).

[3]) Carius, A. *110*, 210 (1859).

[4]) Grodzki und Krämer, B. *7*, 1495 (1874); B. *9*, 1928 (1876).

[5]) Klason und Norlin, C. *1906*, II, 1480.

[6]) Neville und Winther, B. *15*, 2992 (1882).

[7]) Weber und Wolff, B. *18*, 335 (1883).

In der Anwendung noch **höherer Temperaturen** und Verwendung **wäßriger Alkalien** an Stelle der Alkalischmelze wurde ein Mittel gefunden, auch einfache Halogenwasserstoffe zu hydrolysieren[1]).

Chlorbenzol bleibt beim Erhitzen auf 200° mit überschüssiger Natronlauge unverändert; geht man jedoch mit der Temperatur im Autoklaven auf 300° und verwendet 4 Mole 15—20%ige Lauge, so erhält man glatt 96% Ausbeute an reinem *Phenol*. Bei Verwendung von weniger Alkalilauge entsteht in beträchtlicher Menge *Diphenyläther* als Nebenprodukt. — Stärkere Alkalikonzentration als die angegebene wirkt nachteilig. Andere Basen, wie Kalk, Soda sind fast wirkungslos auch bei 300° im Autoklaven. Metallisches Kupfer oder Kupfersalze als Katalysator erhöhen die Geschwindigkeit nur in geringem Maße. Ebenso wie Chlorphenol verseift sich unter den angegebenen Bedingungen auch Brombenzol, ebenso gibt p-Chlortoluol glatt *p-Kresol*.

Zu bemerken ist, daß bei der Verwendung von verdünnten Laugen bei hohen Temperaturen in den Halogenbenzolsulfosäuren das Halogen leichter hydrolysiert wird, als die Sulfogruppe[2]).

p-Chlorbenzolsulfosäure gibt mit der zehnfachen Menge 10%iger Natronlauge während 30 Stunden auf 300° erhitzt glatt *p-Phenolsulfosäure*. o-Dichlorbenzolsulfosäure gibt *Chlorphenolsulfosäuren*.

Glatte Umsetzung von Mono- und Dichlorsubstitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Phenolen und Monochlorphenolen gelingt, wenn man sie bei höherer Temperatur (ca. 200°) mit **Alkalihydroxyd** und **Methylalkohol** behandelt[3]).

Darstellung von p-Chlorphenol. 30 Teile p-Dichlorbenzol, 36 Teile festes Natriumhydroxyd, 70 Teile gewöhnlicher Methylalkohol werden im eisernen Autoklaven 10 Stunden auf 190—195° erhitzt. Das erhaltene p-Chlorphenol wird durch Destillation gereinigt. Ausbeute 90% der Theorie. (30 Teile p-Dichlorbenzol ebenso mit 120 Teilen zehnfach normaler Natronlauge erhitzt, geben kein alkalilösliches Produkt.)

Ebenso entsteht o-Chlorphenol aus Dichlorbenzol mit 80° Ausbeute; — α-Naphtol aus α-Chlornaphthalin mit 70% Ausbeute.

2,4,5-Trichlorphenol[4]) entsteht, indem man 80 Teile 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol mit 64 Teilen Natriumhydroxyd und 300 Teilen Methylalkohol im Autoklaven 7 Stunden auf 160° erhitzt. Smp. 64—65° aus Alkohol.

b) Bedeutend leichter austauschbar werden die Halogenatome unter dem Einfluß von Nitrogruppen, die sich im gleichen Benzolkern entweder in Ortho- oder in Parastellung befinden; auf in Metastellung befindliche Halogene macht sich der gleiche Einfluß der Nitrogruppe nicht geltend. Entsprechend der leichteren Beweglichkeit der Halogenatome kann man hier den Umtausch bereits schon mit **Alkalicarbonaten** erzielen.

o-Nitrophenol entsteht z. B. beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° und analog auch aus o-Bromnitrobenzol[5]).

Die Beweglichkeit des Halogenatoms wächst mit der Anzahl der vorhandenen o- und p-ständigen Nitrogruppen, nimmt also z. B. in der folgenden Reihenfolge zu:

3-Nitrochlorbenzol 2(4)-Nitrochlorbenzol 2,4-Dinitrochlorbenzol 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid).

[1]) K. H. Meyer und Bergius, B. *47*, 3155 (1914). Pat. Anm. M. 46173, Frdl. *11*, 177.

[2]) Fr. Wilson und K. H. Meyer, B. *47*, 3161 (1914).

[3]) Chem. Werke Idendorf, D. R. P. 281175. Frdl. *12*, 155.

[4]) Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation D. R. P. Anmeldung A 25231.

[5]) Zincke und Walker, B. *5*, 116 (1872).

Pikrylchlorid nähert sich bereits dem Charakter eines Säurechlorids und bildet leicht bereits mit Wasser *Pikrinsäure*.

Nach dem Gesagten entsteht bei der Einwirkung von Alkali auf

2,5-Dichlornitrobenzol → *2-Nitro-4-chlorphenol*
2,3-Dichlornitrobenzol → *2-Nitro-6-chlorphenol*
3,4-Dichlornitrobenzol → *4-Nitro-2-chlorphenol*
3,4,5-Trichlornitrobenzol → *4-Nitro-2,6-chlorphenol*.

Beim Vorhandensein nur einer Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zum Halogen wird die Beweglichkeit des Halogens auch noch durch andere Gruppen, wie CN, COOH, $COCH_3$, COC_6H_5 in p- oder o-Stellung begünstigt[1]).

In vielen, auch verhältnismäßig einfachen Fällen, verbietet sich die Anwendung von wässerigen oder wässerig-alkoholischen Ätzalkalien, weil diese weiter verändernd auf die entstandenen Nitrophenole einwirken können. Unbrauchbar sind sie, wenn außerdem alkaliempfindliche Atomgruppen wie CN, COOR, $COCH_3$ im Molekül vorhanden sind. In solchen Fällen empfiehlt sich mitunter die Anwendung wässeriger oder verdünnt-alkoholischer Lösungen von **Natriumacetat** oder **Silberacetat** bei hohen Temperaturen, evtl. unter Druck. Noch sicherer wirkt unter Umständen Erhitzen der Nitrohalogenbenzole im offenen Gefäß mit einem Gemisch von **Natriumacetat** und **Acetamid**[2]).

Darstellung von 3-Nitro-4-Oxybenzonitril $NO_2 \cdot OH \cdot C_6H_3 \cdot CN$. 2,3 g Nitrobrombenzonitril werden mit der gleichen Menge Natriumacetat und der doppelten Menge Acetamid 1 Stunde bei 200° verschmolzen. Die Schmelze löst sich mit gelbroter Farbe klar in Wasser. Salpetersäure fällt aus der Lösung reines 3-Nitro-4-Oxybenzonitril. Schmp. 144—145°.

c) Auch halogenierte Phenole tauschen das Halogen leichter gegen weitere Hydroxylgruppen beim Schmelzen mit Alkali aus, wenn auch nicht so leicht wie die Nitrophenole:

Sym. Dibromphenol $(HO)C_6H_3Br_2$ bildet beim Schmelzen mit Kali *Phloroglucin* $C_6H_3(OH)_3$ (1:3:5)[3]); *Brenzkatechin* $C_6H_4(OH)_2$ (1:2) entsteht aus o-Brom- oder o-Chlorphenol beim Erhitzen mit Alkalilauge unter Druck[4]).

Die Alkalischmelze übt aber, namentlich bei höheren Temperaturen, auf die entstehenden Dioxyprodukte eine oxydierende und umlagernde Wirkung aus, welche zu Verunreinigung des beabsichtigten Reaktionsproduktes oder überhaupt zur Entstehung anderer Produkte führen kann. So ist z. B. die Darstellung von *Hydrochinon* aus p-Halogenphenol mittels der Alkalischmelze nur aus p-Jodphenol gut gelungen[5]). Aus p-Chlor- und p-Bromphenol entsteht nicht nur Hydrochinon, sondern auch reichlich *Resorcin*. Die gleiche Umlagerung zu Resorcin zeigt auch das o-Chlorphenol bei der Alkalischmelze[6]). — Auch aus p-Chlorbenzolsulfosäure erzeugt die Alkalischmelze Resorcin[7]). Die Alkalischmelze verläuft jedoch normaler, wenn sie bei relativ niedriger Temperatur ausgeführt werden kann.

[1]) Schöpf, B. *22*, 3281 (1889); Borsche, Stockmann, Makaroff-Semljanski, B. *49*, 2222 (1916).

[2]) Kym, B. *32*, 3539 (1899); Borsche, B. *50*, 1339 (1917).

[3]) Blau, M. *7*, 632 (1886); C. *1887*, 183.

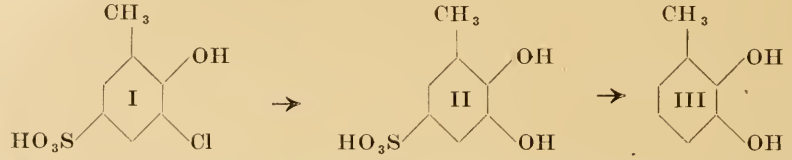
[4]) Merck, D. R. P. 84828; Winther, I. 210.

[5]) Körner, Z. (N. F.) *4*, 322 (1868); Nölting und Wrzesinski, B. *8*, 820 (1878).

[6]) Faust, B. *6*, 1022 (1873); Petersen, B. *6*, 1399 (1873); Fittig und Mayer, B. *7*, 1177 (1874); *8*, 362 (1875). [7]) Oppenheim und Vogt, Spl. *6*, 376 (1868).

Das ist z. B. der Fall beim Verschmelzen der 2,6-Dichlor-1-phenol-4-sulfosäure, was mit einer 40%igen Kalilauge bereits bei 150—160° gelingt. Dabei werden nur die beiden Chloratome gegen Hydroxyl ausgetauscht, ohne daß die Sulfogruppe zu Hydroxyl verschmolzen wird. Durch Erhitzen mit verd. Säuren auf 200° kann die Sulfogruppe nachträglich abgespalten werden und man gelangt so zum *Pyrogallol*[1]).

Ebenso verläuft die Alkalischmelze der 3-Chlor-2-oxy-1-methylbenzol-5-sulfosäure (I) bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (160—180°), wodurch eine Umlagerung der entstehenden Isohomobrenzkatechinsulfosäure (II) vermieden wird. Auch hier läßt sich nachträglich die Sulfogruppe abspalten. Man gelangt zum Isohomobrenzkatechin (III)[2]).



Darstellung von Isohomobrenzkatechin. 1 kg o-Kresol wird durch mäßiges Erhitzen (auf dem Wasserbade) mit 1 kg konz. Schwefelsäure und 0,1 kg 20%igem Oleum in die o-Kresol-p-sulfosäure und diese durch Einleiten von 1 Mol. Chlor (0,67 kg) in die abgekühlte stark verdünnte Lösung in die 3-Chlor-2-oxy-1-methylbenzol-5-sulfosäure übergeführt. Durch Kalken und Umsetzen mit Kaliumcarbonat wird daraus das Kalisalz gewonnen und isoliert. — Dieses wird mit 1—2 Gewichtsteilen Ätzkali (oder Ätzkalinatrongemisch) 8—10 Stunden bei 160—170° verschmolzen, die braune, zähflüssige Schmelze mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und einige Stunden im Autoklaven auf 200° erhitzt. — Neben wenig Harz hat sich in einer Ausbeute von 78—80% der Theorie Isohomobrenzkatechin gebildet, welches der filtrierten Lösung mit Äther, Benzol oder Toluol entzogen werden kann. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 241°; Smp. 62—65°.

Die erwähnte oxydierende und umlagernde Wirkung der Schmelzmittel wird vermieden, wenn man die einfach oder mehrfach halogenierten Phenole oder deren Substitutionsprodukte mit **Oxyden** oder **Hydroxyden der alkalischen Erden** mit oder ohne Zusatz von Alkalihydroxyden bzw. Katalysatoren (Jod, Kupfer) erhitzt[3]).

Darstellung von Brenzkatechin. 130 Teile o-Chlorphenol werden mit 530 Teilen krystallisiertem Strontiumhydroxyd und 500 Teilen Wasser 9 Stunden bei 170° Innentemperatur im kupfernen Druckkessel unter Rühren erhitzt. Die Schmelze wird heiß mit 230 Teilen 60%iger Schwefelsäure angerührt und das Strontiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft, ausgeäthert und das entstandene Brenzkatechin durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert und durch Destillation gereinigt. Sdp. 240 bis 245°.

Ein ähnliches Verfahren, zu Sulfosäuren von Dioxybenzolen und ihren Äthern zu gelangen, besteht darin, daß man Monobromphenolsulfosäuren, deren Homologe oder o-Alkyläther mit **Kalkmilch** unter Druck bei Gegenwart von **Kupferpulver, Kupferbronze, Kupferoxyd, Silberpulver und Silberoxyd** erhitzt[4]). Kupfer in Form von Pulver oder Kupfersalzen als Katalysator beim Austausch von Halogen durch Hydroxyl sichert überhaupt in sehr vielen Fällen einen glatten Verlauf der Reaktion, so bei der Darstellung von mehrwertigen Phenolen aus einfach oder mehrfach halogenierten Phenolen mittels Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten[5]);

[1]) Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation, D. R. P. 207374; Frdl. *9*, 143.
[2]) Fahlberg, List, D. R. P. 256345, Frdl. *11*, 191.
[3]) Bayer, D. R. P. 249939; Frdl. *10*, 1330.
[4]) Fahlberg-List, Pat.-Anm. S. 35125; Frdl. *11*, 191.
[5]) Böhringer, D. R. P. 269544; Frdl. *11*, 190.

von zweiwertigen Phenolen und ihren Substitutionsprodukten aus Dihalogensubstitutionsprodukten der Benzolreihe (wie Sulfosäuren oder Carbonsäuren mittels wässeriger Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten[1]) oder mittels Erdalkalihydroxyden[2]); von einwertigen Phenolen und Substitutionsprodukten aus Monohalogensubstitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe (resp. Sulfo- und Carbonsäuren mittels Erdalkalihydroxyden[3]).

Auch Neutralsalze, z. B. Natriumacetat oder Borax können bei Gegenwart von Kupfer die Hydrolyse bewirken; es bilden sich dabei Phenolester, welche im Verlauf der Reaktion verseift werden, weshalb man zweckmäßig noch einen die entstehende Säure neutralisierenden Körper zugibt, z. B. Calciumcarbonat[4]).

Darstellung von Hydrochinon[5]). 65 g p-Chlorphenol werden mit 600 ccm zehnfach normaler Kalilauge 12 Stunden bei 195° bei Gegenwart von metallischem Kupfer im Druckgefäß geschüttelt. Nach dem Ansäuern mit etwa 450 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) wird zur Entfernung des unveränderten p-Chlorphenols Dampf durchgeblasen und beide Flüssigkeiten extrahiert. Die Ausbeute an Hydrochinon beträgt 74% der Theorie.

Darstellung von Brenzkatechinsulfosäure. 50 g 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosaures Natrium werden mit 170 ccm zehnfach normaler Kalilauge im Kupferkessel 24 Stunden auf 220° gehalten. Nach dem Erkalten wird die Lösung eingeengt, der Rückstand in Methylalkohol suspendiert und Salzsäure eingeleitet. Man läßt darauf abkühlen, saugt vom ausgeschiedenen anorganischen Salz ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Es bleibt hierbei als Rückstand die Brenzkatechinsulfosäure in einer Ausbeute von über 80% der Theorie.

Darstellung von 3,5-Dioxybenzol-1-carbonsäure (α-Resorcylsäure). 12 g 3,5-Dibrombenzoësäure, 20 g Calciumhydroxyd und 120 ccm Wasser werden 7 Stunden im Kupferkessel auf 160—170° erhitzt. Man säuert hierauf an und extrahiert mit Äther. Den Ätherrückstand versetzt man mit Benzol, läßt krystallisieren und saugt die 3,5-Dioxybenzol-1-carbonsäure ab. Ausbeute sehr gut.

Darstellung von Phenol-p-sulfosäure. 30 Teile p-Brombenzolsulfosaures Natrium werden mit 25 Teilen frisch gelöschtem Kalk und 100 Teilen Wasser unter Zusatz von wenig Kupfersulfat im versilberten Druckkessel 10 Stunden bei 180° gerührt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Aussalzen erhält man die Phenol-p-sulfosäure bzw. deren Natriumsalz in einer Ausbeute von etwa 75% der Theorie.

d) Im Unterschied zu den genannten halogenierten Benzolderivaten lassen sich mit größter Leichtigkeit zwei Halogenatome in den Tetrachlor- und Tetrabromchinonen austauschen. Das als Chloranil bezeichnete Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon (aus Anilin, $KClO_3$ und HCl erhalten) liefert mit Kalilauge leicht Chloranilsaures Kali $O = C_6Cl_2(OK)_2 = O$, ebenso Tribrom- und Tetrabromchinon: *Bromanilsaures Kali* $C_6Br_2(OK)_2O_2$: auch die homologen halogensubstituierten Chinone reagieren gleicherweise mit Alkalilauge.

e) In der Naphthalinreihe scheint die Reaktion im allgemeinen leichter vor sich zu gehen als in der Benzolreihe. Für die Hydrolysierung der einfachen Halogennaphthaline ist ebenfalls die Anwendung sehr hoher Temperaturen (bis oberhalb 300°) erforderlich und eine lange Einwirkungs-

---

[1]) Böhringer, D. R. P. 284533; Frdl. *12*, 157.
[2]) Böhringer, D. R. P. 286266; Frdl. *12*, 159.
[3]) Böhringer, D. R. P. 288166; Frdl. *12*, 158.
[4]) Rosenmund und Harms, B. *53*, 2226 (1920).
[5]) Böhringer, D. R. P. 269544; Frdl. *11*, 190.

dauer der Laugen, was aber Veranlassung zu Schmieren als Nebenprodukte gibt[1]).

So wurden z. B. aus 100 Teilen α-Chlornaphthalin, 300 Teilen 10%ige Natronlauge beim sechsstündigen Erhitzen auf 280—300°. Ansäuern und Umkrystallisieren 50—60% der Theorie an *α-Naphthol* neben braunen Schmieren erhalten.

Auch hier ist die gleichzeitige Verwendung von Alkalihydroxyd und Methylalkohol als Schmelzmittel (vgl. oben) bei ca. 200° von Vorteil und steigert die Ausbeute an α-Naphthol auf 70% der Theorie[2]).

α-Naphthol wurde u. a. gewonnen durch Erhitzen von α-Bromnaphthalin mit Kalilauge auf 300°.

Die Beweglichkeit des Halogens steigt bei den α-Chlornaphthalinsulfosäuren mit zunehmender Zahl der Sulfogruppen.

1-Chlornaphthalin-4-sulfosäure geht z. B. bei 200—220° unter Druck mit 25%iger Natronlauge in *1-Naphthol-4-sulfosäure* über. — 1-Chlornaphthalin-2,4,7-trisulfosaures Natrium gibt schon mit 12%iger Natronlauge bei 150° Naphtholtrisulfosäure[3]).

Auch hier zeigt sich wieder der reaktionsbegünstigende Einfluß der Nitrogruppe z. B. bei den 1,4-, 1,5- und 1,8-Nitrochlornaphthalinen, welche Halogen gegen Hydroxyl unter dem Einfluß wäßriger oder alkoholischer Alkalien leicht austauschen[4]).

f) Auch in der Anthrachinonreihe ist die Reaktion leicht zu erzielen.

Exythrooxyanthrachinon $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3 \cdot OH$ entsteht aus 1-Bromanthrachinon beim Erhitzen mit Kali und etwas Wasser auf 160°[5]), ebenso *2-Oxyanthrachinon* aus 2-Bromanthrachinon[6]). *Alizarin* entsteht aus den beiden bekannten Dichlor- und Dibromanthrachinonen und außerdem aus den Tribrom- und Tetrabromanthrachinonen[7]).

Es werden also auch hier bei der Alkalischmelze Umwandlungen beobachtet und außerdem wirkt beim Überschreiten bestimmter Temperaturgrenzen das Alkali oxydierend unter Einführung weiterer Hydroxyle (siehe Bd. 2, S. 58).

Ein zuverlässigeres Mittel zum ganzen oder teilweisen Ersatz der Halogenatome durch Hydroxylgruppen in Halogenanthrachinonderivaten wurde in der Verwendung von **rauchender Schwefelsäure und Borsäure** gefunden[8]).

Darstellung von Chinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon). 40 kg 1,4-Dichloranthrachinon werden mit 100 kg rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt und 5 kg krystallisierter Borsäure auf 200° erhitzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Bildung des Chinizarins. Nach Beendigung der Reaktion gießt man die Schmelze in Wasser, filtriert und wäscht neutral.

Von den im Pyridinkern halogenierten Chinolinen geht das α-Chlorchinolin schon beim **Erhitzen mit Wasser** auf 120° in Carbostyril über, während die β- und γ-Verbindungen erst mit Kaliumhydrat bei 200° reagieren.

---

[1]) K. H. Meyer und Bergius, Pat.-Anm. M. 46173; Frdl. *11*, 177.

[2]) Chem. Werke Idendorf, D. R. P. 281175; Frdl. *12*, 155.

[3]) D. R. P. 77996; Winther, 1, 813.

[4]) D. R. P. 117006, 117731; Winther, 1, 800.

[5]) v. Pechmann, B. *12*, 2124 (1879).

[6]) Liebermann, B. *4*, 108 (1871); *5*, 868 (1872); A. *183*, 151 (1876); Gräbe und Liebermann, A. *160*, 139, 141 (1871); Höchst, D. R. P. 106505; Perkin, Soc. *47*, 679 (1885); B. *18*, 1723 (1885).

[7]) Hammerschlag, B. *19*, 1109 (1886).

[8]) Bayer, D. R. P. 203083; Frdl. *9*, 681.

4. Umwandlung der primären Amine.

(Vgl. auch unter Aminogruppe Bd. IV.)

A. Eines aliphatischen Amins.

1. Wird das salpetrigsaure Salz eines primären aliphatischen Amins erhitzt, so spaltet es sich in Alkohol, Stickstoff und Wasser.

$$C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HONO = C_2H_5 \cdot OH + N_2 + H_2O.$$

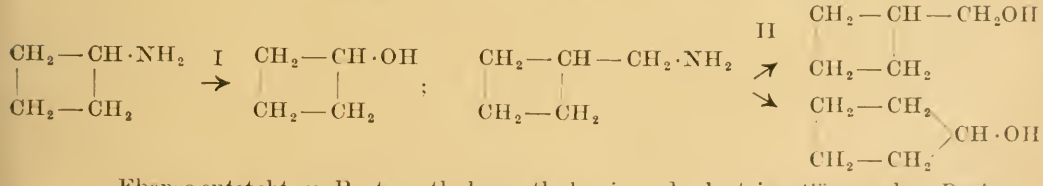
Man nimmt diese Operation so vor, daß man die wäßrige Lösung des salzsauren Amins mit in Wasser aufgeschlemmtem **Silbernitrit** versetzt, von Silberchlorid abfiltriert, das Filtrat erhitzt oder bei empfindlichen Substanzen der Selbstzersetzung überläßt und den gebildeten Alkohol mit Wasserdämpfen überdestilliert. — Man kann mitunter die Umsetzung auch so bewirken, daß man auf das Amin bei Gegenwart von Wasser **Salpetrigsäureanhydrid** einwirken läßt.

Die Reaktion ist nicht immer sicher, da infolge von Umlagerungen anstatt der erwarteten primären Alkohole häufig sekundäre und tertiäre Alkohole und auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

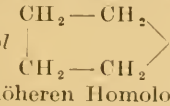
Anormal ist z. B. die Bildung von *Isopropylalkohol* $(CH_3)_2CH(OH)$ aus normalem Propylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ neben dem normalen Alkohol, welch letzterer in einer Ausbeute von ca. 42% entsteht. Normalbutylamin gibt *Isobutylalkohol.*

Eigentümliche Ringerweiterungen bewirkt die salpetrige Säure bei einzelnen hydroaromatischen Verbindungen mit externer Aminogruppe.

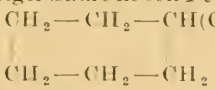
Während Aminotetramethylen mit salpetriger Säure (resp. Silbernitrit) in normaler Reaktion *Cyclobutanol* gibt (I)[1]), entsteht aus Tetramethylenmethylamin ein Gemisch von *Tetramethylencarbinol* und *Cyclopentanol* (II)[2]).



Ebenso entsteht aus Pentamethylenmethylamin und salpetriger Säure neben *Pentamethylencarbinol*



auch *Cyclohexanol*



und auch bei höheren Homologen ist die Reaktion beobachtet worden.

Zweiwertige Alkohole (Glykole) bilden sich gleichfalls bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamine, resp. beim Verreiben einer wäßrigen Lösung des Diaminhydrochlorids mit Silbernitrit. *Pentamethylenglykol,* $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ entsteht so aus Pentamethylendiamin[3]). Doch verläuft die Reaktion auch hier wenig glatt; es bilden sich als Nebenprodukte ungesättigte Verbindungen. — Es läßt sich hier auch ein partieller Ersatz von Amin durch Hydroxyl erzielen.

Werden z. B. Diaminosäuren in Form ihrer salzsauren Salze mit genau 1 Äquivalent Silbernit behandelt, so wird nur eine Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt[4]).

$$HOOC — CH(NH_2) — CH(NH_2) — COOH \rightarrow HOOC — CH(OH) — CH(NH_2) — COOH.$$

---

[1]) Demjanow, B. *40*, 4962 (1907).

[2]) Demjanow u. Luschnikow, C. *1903*, I. 828.

[3]) Demjanow und Dojarenko, B. *40*, 2589 (1907); Gustavson und Demjanow, J. pr. [2], *39*, 542 (1899). [4]) Neuberg u. Silbermann, H. *44*, 147 (1905).

2. Statt die erwähnten Verfahren anzuwenden, kann man in den meisten Fällen auch so vorgehen, daß *man die wäßrige Lösung eines Aminosalzes mit Natriumnitrit versetzt und noch einige Zeit erwärmt.*

Lävulose $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$ entsteht glatt aus Isoglukosamin $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2NH_2$, indem man das saure oxalsaure Salz des letztern in der zehnfachen Menge eiskalten Wassers löst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und schließlich auf 20° erwärmt[1]).

In der Reihe der alicyclischen Verbindungen erfordert das Kochen der Lösung von salzsaurem Amin mit Natriumnitrit oder Kaliumnitrit, welche konzentriert und von neutraler Reaktion sein muß, gewöhnlich nicht weniger als 20 Stunden.

3. Einzelne aliphatische Amine bestimmter Konstitution gestatten auch den Austausch der Amingruppe gegen die Hydroxylgruppe auf dem Wege über die Diazogruppe, welche Reaktion bei den aromatischen Aminen ausführlicher besprochen wird.

Dahin gehören z. B. die *α*-Aminofettsäureester $R \cdot CH(NH_2) \cdot COOR$, ferner Aminoacetophenonchlorhydrat $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2(HCl)$, das mit Natriumnitrit *ω-Diazoacetophenon* (Benzoyldiazomethan) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH\langle{}^{N}_{N}$ bildet; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure zersetzt sich letzteres in *Benzoylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ und Stickstoff. — Vgl. unter Diazogruppe. im 4. Band.

4. Mit Wasser allein oder besser mittels verdünnter Salzsäure läßt sich die Aminogruppe des Triphenylmethylamins $(C_6H_5)_3C \cdot NH_2$ *gegen Hydroxyl austauschen,* wenn man das salzsaure Salz dieser Base der Einwirkung der genannten Reagentien in der Wärme unterwirft; die freie Base jedoch ist dagegen viel widerstandsfähiger, und eigentümlicher Weise fällt rauchende Salzsäure das salzsaure Salz fast völlig unverändert aus[2]).

B. Eines aromatischen Amins.

1. Umsetzung des Amins mittels der Diazoverbindung.

Wird ein primäres aromatisches Amin in das Salz einer **Diazoverbindung** *übergeführt* (siehe Kapitel Diazoverbindungen) *und diese mit Wasser längere Zeit stehen gelassen, so entsteht unter Entwicklung von Stickstoff und Freiwerden der Säure ein Phenol.*

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + HOH = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl.$$

Diese Reaktion ist allgemein anwendbar.

a) Man verwendet am besten die Diazosulfate oder die Chloride, nicht aber die Nitrate, da die frei werdende Salpetersäure nitrierend wirken kann. (Diazobenzolnitrat gibt bei der Zersetzung nicht nur Phenol, sondern auch Nitrophenol.) Führt Kochen mit Wasser nicht zum Ziel, so läßt sich eine Schwefelsäure vom Siedepunkt 140—150° verwenden[3]).

b) Vielfach wird die Diazoverbindung nicht isoliert, sondern aus dem

[1]) Fischer und Tafel, B. *20*, 2569 (1887); *23*, 2120 (1890).

[2]) K. Elbs, B. *17*, 701 (1884); Hemilian und Silberstein, B. *17*, 741 (1884); vgl. auch O. Nauen, ebenda, S. 442.

[3]) Heinichen, A. *253*, 280 (1889).

primären Amin Phenol gewonnen, indem man das Diazotieren und das „Umkochen" nacheinander in der gleichen Lösung vornimmt.

Darstellung von o-Kresol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Eine Lösung von 100 g o-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ in 3,3 l Wasser und 100 g Schwefelsäure (1,8) wird durch allmählichen Zusatz einer konzentrierten Lösung von 80 g Natriumnitrit diazotiert. Einen Überschuß an Nitrit erkennt man daran, daß die Flüssigkeit Jodkalium-Stärkepapier bläut. Die Diazolösung wird bis zur beginnenden Stickstoffentwicklung sich selbst überlassen, dann durch Einleiten von Wasserdampf allmählich angewärmt und schließlich das gebildete Kresol im Dampfstrom abdestilliert. Man versetzt das Destillat mit Natronlauge, filtriert, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und schüttelt es mit Äther aus. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Kresol wird durch Destillation gereinigt. Schmp. 31°. Sdp. 191°. Ausbeute 70 g.

c) Schwieriger ist es jedoch, die Aminogruppe von Aminophenolen auf diesem Wege durch Hydroxyl zu ersetzen. Die Reaktion gelingt hier nicht oder gibt nur geringe Ausbeute infolge Bildung harziger Nebenprodukte. Relativ am leichtesten verläuft die Reaktion bei den m-Aminophenolen, am schwierigsten bei den o-Aminophenolen. Bei solchen Körpern kann es sich empfehlen, die vorhandene Hydroxylgruppe zu alkylieren; doch auch so ist das Resultat nicht immer sicher.

Aminokresol-Methyläther $\overset{1}{CH_3} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{OCH_3}$ geht beim Diazotieren mit Schwefelsäure und Natriumnitrit und Umkochen mit viel Wasser quantitativ in *Kresorcinmethyläther* $\overset{1}{CH_3} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{4}{OCH_3}$ über, während man vom entsprechenden Aminokresol nur 10% Rohausbeute an *Kresorcin* erhält[1]).

d) Ganz glatt gelingt jedoch der Ersatz der Diazogruppe bei diesen Aminophenolen und anderen schwer umzusetzenden Diazoverbindungen, indem man ihre Lösung in eine zum Sieden erhitzte wäßrige Lösung von **Kupfersulfat** einfließen läßt, die durch Einleiten von Wasserdampf im Kochen erhalten wird.

Brenzkatechin $\overset{1}{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{OH}$ entsteht, indem man 500 g o-Aminophenol in bekannter Weise diazotiert und dann die Lösung in eine kochende Lösung von 1000 g Kupfersulfat in 1 l Wasser einfließen läßt[2]).

e) Ein anderes Mittel, glatte Verkochung der Diazoverbindungen zu erreichen, besteht darin, daß man mit etwas stärkerer (mindestens 35%iger) Schwefelsäure arbeitet, welcher man zur Erhöhung des Siedepunktes eine entsprechende Menge Glaubersalz zusetzt, wodurch das gebildete Phenol der weiteren Einwirkung der Diazolösung entzogen wird[3]). Auch bei sonst schwer sich verkochenden negativ substituierten Diazoniumsalzen ist diese Methode von Vorteil[4]).

Darstellung von Guajacol, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{OCH_3}$. 62 kg o-Anisidin werden in das Gemisch von 400 kg Eiswasser und 140 kg Schwefelsäure von 50% eingetragen und mit 34,5 kg Nitrit in 100 l Wasser diazotiert. Diese Diazolösung läßt man zutropfen zu dem in einem Abtreiber befindlichen, auf 135—140° erhitzten Gemisch von 300 l Wasser, 550 kg konz. Schwefelsäure und 400 kg entwässertem Glaubersalz. Man läßt die Temperatur nicht unter 135° sinken, wobei das Zersetzungsprodukt der Diazolösung von dem Wasserdampf mitgerissen wird. In der Vorlage erhält man Guajacol teils abge-

[1]) Limpach, B. *24*, 4139 (1891).

[2]) Société chimique des usines du Rhônes, D. R. P. 167211; Winther, I, 211. [3]) Kalle, D. R. P. 95339, 97012; Frdl. *4*, 124.

[4]) J. Cannell Cain und J. Marshall Normann, C. *1905*. II. 617.

schieden, teils in wässeriger Lösung. Man versetzt das Destillat mit Salz, nimmt in Äther auf, trocknet die Lösung und destilliert das Guajacol nach dem Verjagen des Äthers.

f) Will man von mehreren Aminogruppen im gleichen Moleküle nicht alle in die Hydroxylgruppe überführen, so sucht man die einen durch teilweises Acylieren (z. B. mit Oxalsäure oder Essigsäure) zu schützen.

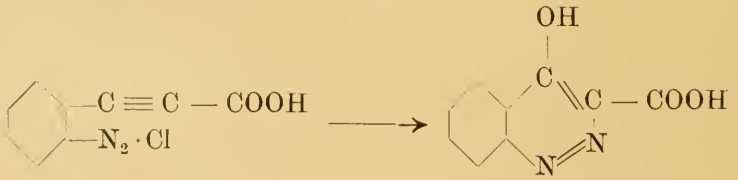
m-Aminophenol $\overset{1}{HO}\cdot C_6H_4\cdot\overset{3}{NH_4}$ erhält man aus m-Phenylendiamin, indem man letzteres zunächst in *m-Aminophenyloxaminsäure* $NH_2\cdot C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot COOH$ überführt, diese diazotiert, zur *m-Oxyphenyloxaminsäure* verkocht und letztere aufspaltet[1]). — Analog entstehen alkylierte m-Aminophenole.

4-Amino-2-Kresol $\overset{2}{HO}\cdot C_6H_3\cdot\overset{1}{CH_3}\cdot\overset{4}{NH_2}$, resp. das Acetylderivat, entsteht durch Eintragen von Natriumnitrit in eine salzsaure Lösung von Monoacetyl-2,4-Toluylendiamin $NH_2\cdot C_6H_3\cdot CH_3\cdot NHCOCH_3$[2]).

g) **Anormale Reaktionen** treten hier und da beim Umkochen der Diazoverbindungen auf, die ihren Grund in Reduktionsvorgängen zu haben scheinen. So entsteht aus der Diazoverbindung des p-Amino-m-bromtoluols $C_6H_3\cdot\overset{1}{CH_3}\cdot\overset{3}{Br}\cdot\overset{4}{NH_2}$ *m-Bromtoluol* $C_6H_4\cdot\overset{1}{CH_3}\cdot\overset{3}{Br}$. Es wird die Aminogruppe durch Wasserstoff statt Hydroxyl ausgetauscht[3]), während die Diazoverbindung des isomeren o-Amino-m-bromtoluols $C_6H_3\cdot\overset{1}{CH_3}\cdot\overset{3}{Br}\cdot\overset{2}{NH_2}$ in normaler Reaktion *m-Brom-o-Kresol* bildet. — Die Diazoverbindung des p-Amino-dibromtoluols gibt nur *Dibromtoluol*.

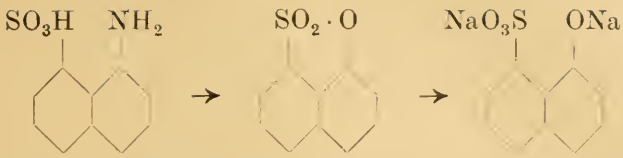
Ein Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf läßt sich am m-Nitro-o-toluidin $C_6H_3\cdot\overset{1}{CH_3}\cdot\overset{2}{NH_2}\cdot\overset{3}{NO_2}$ konstatieren. Beim Diazotieren einer salzsauren Lösung mit Natriumnitrit in der Wärme entsteht normal *m-Nitro-o-Kresol* $C_6H_3\cdot CH_3\cdot OH\cdot NO_2$; diazotiert man jedoch in der Kälte und erwärmt erst nachträglich, so bildet sich vorzugsweise *Nitroindazol* $NO_2\cdot C_6H_3\langle\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}\rangle NH$[4]). Überhaupt bilden sich aus den Diazokörpern der nitrierten o-Methylaniline beim Kochen in mineralsaurer oder essigsaurer Lösung vorwiegend Indazole[5]).

In gewissen Fällen setzen sich die Diazoverbindungen in wässeriger Lösung erhitzt nicht zu Phenol um, sondern geben neue cyclische Verbindungen ohne Stickstoff zu verlieren, so gibt z. B. o-Aminophenylpropiolsäure *Oxycinnolincarbonsäure* (4-Oxy-1,2-Benzdiazincarbonsäure[6])).



Zu erwähnen ist, daß beim Diazotiren und Verkochen der 1,8-Naphthylamin-sulfosäuren und ihrer Derivate an Stelle der 1,8-Naphtholsulfosäuren ihre esterartigen inneren Anhydride, die *Naphthosultone*, entstehen, welche aber nachträglich mittels Natronlauge zu den Natriumsalzen der Naphtholsulfosäuren verseift werden können.

[1]) Ludwigshafen, D. R. P. 77131, 76419; Winther, 1, 321.
[2]) Wallach, B. *15*, 2832 (1882).
[3]) Wróblewski, A. *168*, 159; B. *17*, 2704 (1884).
[4]) Witt, Noelting und Grandmougin, B. *23*, 3635 (1890); B. *25*, 3149 (1892).
[5]) Noelting, B. *37*, 2556 (1904).
[6]) v. Richter, B. *16*, 680 (1883).



Naphthosulton[1]) entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Kochen der 1,8-Diazonaphthalinsulfosäure mit Wasser oder Alkohol und scheidet sich vermöge seiner großen Schwerlöslichkeit auch in krystallinischem Zustande ab, wenn man die Mutterlaugen der genannten Säure zum Sieden erhitzt. Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol. Schmp. 154°.

Ganz außerordentliche Beständigkeit zeigt z. B. das Anthrachinon-1-diazoniumchlorid (im Gegensatz zum Anthrachinon-2-diazoniumchlorid), das sich selbst beim Kochen in wäßriger Lösung kaum in die Oxyverbindung umwandelt[2]).

2. Direkte Hydrolyse des Amins.

a) **Direkter Ersatz** *der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe gelingt beim* **Kochen mit Alkalien** *bei jenen* Nitroaminen, *deren Nitrogruppe sich in* Ortho- oder Parastellung *zur Aminogruppe befindet*; — auf metaständige Aminogruppen vermag die Nitrogruppe diesen Einfluß nicht auszuüben. In jenem Falle wird die Aminogruppe als Ammoniak abgespalten. Das Phenol ist mittels Mineralsäuren abzuscheiden[3]).

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + KOH = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OK + NH_3.$$

Ortho- und Paranitranilin liefern beim Kochen mit Alkalien am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung die entsprechenden *Nitrophenole*. Metanitranilin bleibt, wie Anilin selbst, gegen das gleiche Reagens unverändert. — Die angegebene Regel gilt auch für die Umwandlung der Aminogruppe in den Nitroaminobenzoësäuren.

b) Längeres Erhitzen mit **verdünnten Säuren** oder **Salzlösungen** vermag die Diamine in Dioxyverbindungen überzuführen[4]): o-Phenylendiamin in *Brenzkatechin*, m-Phenylendiamin in *Resorcin*, p-Phenylendiamin in *Hydrochinon*.

Mitunter geht die Auswechslung der Aminogruppe gegen die Hydroxylgruppe schon durch bloßes **Kochen mit Wasser** vor sich; die Reaktionsfähigkeit scheint mit der Zahl der Aminogruppen zu steigen.

Darstellung von Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$(1, 3, 5)[5]). 10 kg salzsaures 1,3,5-Triamidobenzol (durch Reduktion des sym. Trinitrobenzols gewonnen) werden in 150 l Wasser gelöst und 8 Stunden bei Luftabschluß, zweckmäßig bei Gegenwart eines indifferenten Gases) unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeit konzentriert man sodann auf 30 l und läßt abkühlen. Das gebildete Phloroglucin scheidet sich zum größten Teile ab und kann durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

Auf ähnliche Weise lassen sich die *Mono-*, *Di-* und *Trimethylphloroglucine* gewinnen[6]).

1,2,3,5-Tetraoxybenzol entsteht durch längeres Kochen des salzsauren Salzes des Triaminophenols $HO \cdot C_6H_2 \cdot (NH_2)_3$, des Reduktionsproduktes der Pikrinsäure, mit Wasser. Zunächst entsteht salzsaures Trioxyaminobenzol $C_6H_2(OH)_3NH_2$, das bei weiterem Erhitzen mit Wasser auf 150° auch die letzte Aminogruppe gegen Hydroxyl austauscht.

---

[1]) Erdmann, A. *247*, 345 (1888). [2]) Schaarschmidt, B. *49*, 2678 (1916).
[3]) Wagner, B. *7*, 77 (1874). [4]) J. Meyer, B. *30*, 2569 (1897).
[5]) Cassella, D. R. P. 102358; Frdl. *5*, 156.
[6]) Weidel, M. *19*, 223; C. *1898*, II, 537; Weidel und Pollak, M. *21*, 15; C. *1900*, I, 600.

c) *In der Naphthalinreihe kennt man neben der Umwandlung der Aminogruppe gegen die Hydroxylgruppe mittels der Diazoreaktion ebenfalls den direkten Austausch.*

α-Naphthol entsteht aus α-Naphthylamin, wenn man seine Salze mit Wasser auf 200° erhitzt[1]).

$$C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2O = C_{10}H_7 \cdot OH + NH_4 \cdot Cl.$$

Auch hier macht sich ein Einfluß von im Molekül vorhandenen Nitrogruppen auf die Beweglichkeit des Aminrestes geltend.

2,4-Dinitro-1-naphthol läßt sich aus dem 1-Naphthylamin gewinnen:

a) indem man die Base diazotiert und mit Salpetersäure verkocht[2]), wobei also gleichzeitig Zersetzung des Diazonaphthalins und Nitrierung des entstandenen Naphthols stattfindet;

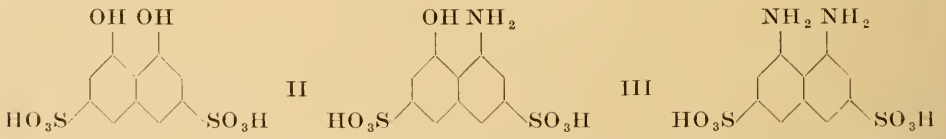
b) auch einfach so, daß man die Base mit konz. Salpetersäure zusammenbringt, ohne sie vorher zu diazotieren[3]).

Mononitronaphthole kann man aus Naphthylamin erhalten, indem man die Naphthylamine acetyliert, dan nitriert und schließlich mit Alkalilauge kocht, wobei Hydroxyl an die Stelle der Acetamidogruppe tritt. α-Naphthylamin liefert so ein Gemisch von *4-Nitro-1-Naphthol* und *2-Nitro-1*-Naphthol; β-Naphthylamin gibt 1-Nitro-2-naphthol[4]).

Darstellung von 1-Nitro-2-naphthol[5]). Fein gepulvertes 1-Nitro-2-acetnaphthylamin wird allmählich in das zehnfache Gewicht kochender 6%iger Natronlauge eingetragen und etwa noch 1 Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Man gießt von dem gebildeten Harzkuchen ab, pulvert ihn nach dem Erkalten und kocht ihn mit neuen Mengen Alkali. Es gelingt so, die Menge allmählich fast vollständig in Lösung zu bekommen. Sie wird filtriert, mit Essigsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Auch bei den Naphthylaminsulfosäuren vollzieht sich diese Umwandlung direkt beim Erhitzen mit **Kalilauge** oder **verdünnten Mineralsäuren** oder beim **Erhitzen der Salze mit Wasser** auf hohe Temperaturen.

Chromotropsäure, 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure (I) wird auf diesem Wege sowohl aus 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure (II) durch 5%ige Natronlauge bei einem Druck von 22,5 Atmosphären und 265°, als auch aus 1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure (III) erhalten[6]).



So gelingt es auch aus Aminonaphtholsulfosäuren **Dioxynaphthaline** zu erhalten, indem die Aminogruppe durch Erhitzen mit Wasser oder verd. Mineralsäure durch Hydroxyl ersetzt und gleichzeitig die Sulfogruppe abgespalten wird[7]).

[1]) Farbwerke Höchst a. M., D. R. P. 74879, 76595; Winther, I. 799, 800.

[2]) Martius, J. pr. *102*, 442 (1867).

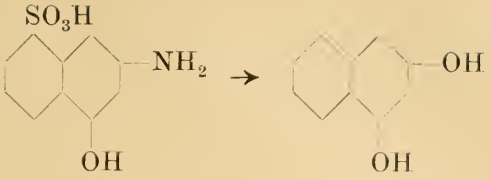
[3]) Ballo, B. *3*, 288 (1870).

[4]) Andreoni und Biedermann, B. *6*, 342 (1873). — Liebermann und Dittler, B. *7*, 242 (1874); A. *183*, 243 (1876).

[5]) Liebermann und Jacobson, A. *211*, 46.

[6]) D. R. P. 68721, 69190; Winther, I, 903.

[7]) Höchst, D. R. P. 73076, Frdl. *3*, 496. — Bayer, D. R. P. 84990, 87429, 90096, Frdl. *4*, 585. — Friedländer und Rudt, B. *29*, 1609 (1896).



Bei Anwendung von Alkalien bleibt die SO_3H-Gruppe in den α-Naphthylamin-α-sulfosäuren im allgemeinen dann erhalten und wird nicht gegen Hydroxyl ausgetauscht, wenn die Sulfogruppe in Parastellung zur Aminogruppe steht. Die Alkalikonzentration beträgt in vielen Fällen nur 5—10%, in anderen 60%, bei Temperaturen von 200—250°. — Bei den α-Amino-β-sulfosäuren geht der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl ohne Angriff der Sulfogruppe meist nur mit verdünnten Alkalien von 5—10% vor sich. (Über den Austausch der Sulfogruppe bei gleichzeitiger Erhaltung der Aminogruppe siehe S. 58.)

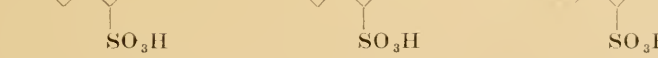
3. Umsetzung des Amins mittels der Sulfitreaktion.

Sehr leicht verläuft die Umwandlung von Amin zu Hydroxyl bei jenen Naphthylaminsulfosäuren, welche die Aminogruppe in α-Stellung enthalten und besonders bei jenen, deren β_1- und β_2-Stellung frei ist, mittels der **Sulfitreaktion**[1]). *Diese beruht auf der Behandlung der Naphthylaminsulfosäuren mit Bisulfit, bezw. schwefliger Säure und Zersetzen der intermediär entstehenden Schwefligsäureester* (I) *mit Alkali* (II).

$$\text{I. } RNH_2 + 2\,NaSO_3H \rightarrow R\cdot O\cdot SO_2H + Na_2SO_3 + NH_3,$$
$$\text{II. } R\cdot O\cdot SO_2H + H_2O \rightarrow R\cdot OH + H_2SO_3.$$

Etwas schwieriger gelingt die Reaktion bei β-Naphthylaminen.

1,4,8-Naphtholdisulfosäure gewinnt man auf diese Weise aus der Naphthylamindisulfosäure.



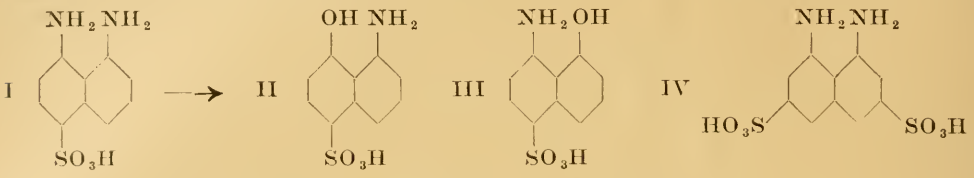
Eine Mischung von 100 g 1,4,8-naphthylamin-disulfosaurem Natrium, 800 g Natriumbisulfitlösung (spez. Gew. 1,38 = 40° Bé = ca. 40% $NaHSO_3$) und 400 ccm Wasser wird auf dem Dampfbade bis zur fast völligen Veränderung der Naphthylamin-disulfosäure erwärmt (Nachweis durch Diazotieren einer Probe und Kuppeln mit R-Salzlösung). Die Lösung wird mit so viel Natronlauge versetzt, daß sie auch nach dem Aufkochen, wobei Ammoniak entweicht, auf Phenolphthaleïn alkalisch reagiert. Durch Eingießen der alkalischen Lösung in Salzsäure und Entfernen der schwefligen Säure durch Erhitzen erhält man die weißen Krystalle der 1,4,8-Naphtholdisulfosäure.

Förderlich ist der Umwandlung der α-ständigen Amingruppe eine Sulfogruppe in Parastellung, hinderlich dagegen eine solche in Meta- oder Orthostellung.

Aus diesem Grunde liefert 1,8-Naphthylendiamin-5-Sulfosäure (I) die *1,8-Aminonaphtholdisulfosäure* (II). Dennoch läßt sich durch Einwirkung des Bisulfits in Aceton-

[1]) Bucherer, J. pr. [2], *69*, 49 (1904); D. R. P. 109102; Winther, I. 804; D. R. P. 115335, 126136, 134401; C. *1901*, II. 1136, 1138; C. *1902*, II. 868.

lösung die *8,1-Aminonaphthol-5°Sulfosäure* (III) gewinnen, indem durch das entstandene Acetonkondensationsprodukt das zur Sulfogruppe paraständige Amin geschützt wird. Hingegen versagt die Bisulfitreaktion (weil Metastellung der Sulfogruppe) an der 1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure (IV).



5. Umwandlung der Sulfosäuren.

Beim Schmelzen von aromatischen Sulfosäuren mit Alkali wird die Sulfogruppe als Alkalisulfit abgespalten; es entstehen Alkaliphenolate.

$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + 2\,NaOH = C_6H_5 \cdot ONa + Na_2SO_3.$$

a) Man verwendet für diese Reaktion die Alkalisalze (in der Technik mit Vorliebe die Natriumsalze) der Sulfosäuren, welche entweder aus den entsprechenden Calciumsalzen durch Umsetzung mit Natriumcarbonat gewonnen werden oder sich aus der wäßrigen Lösung des rohen Sulfonierungsgemisches direkt durch Sättigen mit pulverisiertem Kochsalz abscheiden[1]). Seltener wird die Schmelze mit Calcium- oder Bleisalzen vorgenommen.

Ausführung. Das Alkalihydrat wird unter Zusatz von wenig Wasser in einem silbernen oder blanken eisernen Tiegel, noch besser in einem Nickeltiegel durch mäßiges Erwärmen geschmolzen; es soll ein gleichförmiger Brei entstehen. Augen und Hände schützen! Die Substanz wird in die Schmelze in Pulverform eingetragen und darin mit einem Silber-, Eisen- oder Nickelspatel gut vermischt. Ist die Reaktion eingetreten, so zeigt eine Probe beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure Entwicklung von Schwefeldioxyd. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert an, worauf das Produkt sich ausscheidet oder mit Äther extrahiert wird.

Um ein gleichmäßiges Erhitzen der Masse zu erzielen, ist es wichtig, für regelmäßige Wärmezufuhr zu sorgen. Es wird dies dadurch erreicht, daß man das Schmelzgefäß nicht direkt mit der Flamme erwärmt, sondern in einem geeigneten Heizbad (Ölbad, Metallbad) auf die gewünschte Temperatur bringt, oder auch im Dampfe einer hochsiedenden Substanz, wie Naphthalin, Anthracen, Anthrachinon. Man kann sich auch so behelfen, daß man das Nickelgefäß (Schale) in ein zweites Gefäß geeigneter Form (Sandbadschale) stellt und den Raum zwischen beiden Schalen mit Eisenfeile ausfüllt. Das im schmelzenden Alkali verwendete Thermometer muß galvanisch verkupfert sein oder es steckt in einer unten geschlossenen Metallhülse aus Kupfer oder Nickel, die man mit einer hochsiedenden Flüssigkeit (Öl) beschickt. Ein derart gegen den Angriff vor dem hoch erhitzten Alkali geschütztes Thermometer kann direkt zum Umrühren der Schmelzmasse verwendet werden. Beständiges gleichmäßiges Rühren ist übrigens vorteilhaft und bei einigermaßen größeren Substanzmengen lohnt es sich, geeignete mechanische Metallrührer anzubringen. — Muß längere Zeit hindurch geschmolzen werden, so arbeitet man besser im Autoklaven, der zweckmäßig ebenfalls mit Rührwerk versehen ist. Autoklaven empfehlen sich namentlich bei Anwendung von verdünnten wässerigen Laugen zur Vermeidung von Wasserverlusten. Statt mit wässerigen Laugen kann es sich mitunter empfehlen mit alkoholischen Laugen zu arbeiten.

Darstellung von α- und β-Naphthol. 10 Teile naphthalinsulfosaures Natrium werden in 30 Teile Natriumhydroxyd, die mit 1 Teil Wasser versetzt und auf 280° erhitzt sind, allmählich unter Umrühren eingetragen. Das verwendete Thermometer ist verkupfert oder steckt in einer mit Paraffin gefüllten Metallhülse, die gleichzeitig als Rührer dient. Man steigert die Temperatur ca. 10 Minuten auf 310—320°; nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, fällt das Naphthol mit Säure aus und reinigt es durch Vakuumdestillation. Ausbeute 55% an angewandtem sulfosauren Natrium.

[1]) Gattermann, B. *24*, 2121 (1891).

b) Kaliumhydrat wirkt mitunter besser als Natriumhydrat; z. B. gibt es beim Verarbeiten von Benzolsulfosäure mehr *Phenol* als Natriumhydrat. Letzteres veranlaßt die Entstehung von zwei- und dreiwertigen Phenolen (Brenzkatechin, Resorcin, Phloroglucin), während das Ätzkali in diesem Fall nicht oxydierend wirken soll[1]).

c) Hin und wieder treten bei der Alkalischmelze Umlagerungen ein; so entsteht aus p-Benzoldisulfosäure *m-Dioxybenzol* (Resorcin).

In Halogensulfosäuren kann neben der Sulfogruppe auch Halogen gegen Hydroxyl ersetzt werden unter Bildung mehrwertiger Phenole. Statt konzentrierte geschmolzene Alkalien anzuwenden, liegen auch Versuche vor, die Schmelze mit **verdünnten Laugen** bei höheren Temperaturen im Autoklaven vorzunehmen[2]).

Während bei diesem Verfahren Benzolsulfosäure selbst oberhalb 300° nur mäßige Ausbeute an Phenol gibt, werden α- und β-Naphthalinsulfosäuren bei 300° ganz glatt durch 10%ige Natronlauge in *Naphthole* verwandelt, die sehr rein sind. — Bei der 1,3-Benzoldisulfosäure, die mit Ätzkali verschmolzen glatt Resorcin gibt (siehe oben), bleibt die Reaktion unter Verwendung verdünnter und selbst 60%iger Lauge bei der *m-Phenolsulfosäure* stehen. Daneben entsteht aber freies Phenol.

d) Die partielle Verschmelzung mehrerer Sulfogruppen kann durch geeignete Wahl sowohl der Alkalikonzentration wie der Reaktionstemperatur erzielt werden. So kann man aus den höher sulfurierten Verbindungen der Naphthalinreihe durch teilweisen Ersatz der Sulfogruppen bei geeigneter Temperatur die Zwischenstufen der wichtigen *Oxynaphthalinsulfosäuren* erhalten; durch Anwendung höherer Temperaturen und längeres Verschmelzen werden weitere Sulfogruppen ausgetauscht.

So lassen sich z. B. beim Verschmelzen einer Naphthalintetrasulfosäure nacheinander die Oxysulfosäuren gewinnen[3]):

$$C_{10}H_4(SO_3H)_4 \rightarrow C_{10}H_4(SO_3H)_3 \cdot OH \rightarrow C_{10}H_4(SO_3H)_2(OH)_2 \rightarrow C_{10}H_4(SO_3H)(OH)_3.$$

Darstellung von 1,8-Dioxynaphthalin[4]). Zur Darstellung des 1,8-Dioxynaphthalins ist es nicht notwendig, die 1,8-Naphtholsulfosäure zu bereiten, sondern man kann direkt von dem so leicht im Zustande völliger Reinheit erhaltenen Naphthosulton ausgehen (S. 53). — 30 g Ätzkali werden mit 10 ccm Wasser und 7 g Naphthosulton im Silbertiegel zusammen geschmolzen, wobei das Naphthosulton schnell unter Gelbfärbung in 1,8-naphtholsulfosaures Kalium übergeht. — Man erhitzt nun auf 200—230° und erhält 15—20 Minuten auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten zerlegt man das Produkt durch etwa 160 ccm 13%ige Salzsäure, bringt mit etwa ½ l Wasser unter Erhitzen in Lösung und filtriert von einer sehr geringen Menge Harz ab. Beim Erkalten krystallisiert das 1,8-Dioxynaphthalin in langen schönen weißen Nadeln vom Schmp. 140°.

Die hydrolysierende Wirkung des Alkalis kann sich selbstverständlich auch auf andere neben der Sulfogruppe vorhandene Substituenten erstrecken, welche sich ihrer Natur nach für einen Umtausch eignen. So tritt z. B. beim Verschmelzen der Nitro-acetmetanilsäure gleichzeitige Verseifung und Umtausch von Amin- und Sulfogruppe ein.

---

[1]) Degener, J. pr. [2], *20*, 300 (1879).

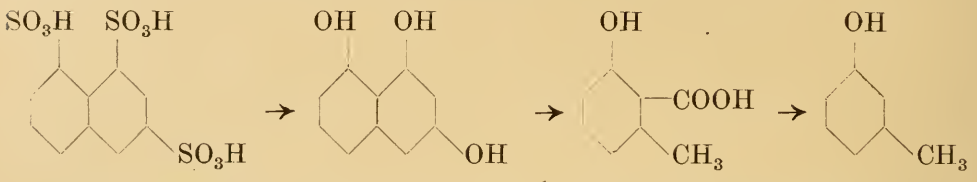
[2]) Wilson und K. H. Meyer, B. *47*, 3160 (1914).

[3]) Gurke und Rudolph, D. R. P. 38281; Winther, I. 806; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 42261; Winther, I. 894; Höchst, D. R. P. 67563; Winther, I. 902; Bayer, D. R. P. 67829, 79054, 80464; Winther, I. 897, 900, 906.

[4]) Erdmann, A. *247*, 356 (1888).

Darstellung von 4-Nitro-resorcin $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot (OH)_2$ (4 : 1 : 3)[1]. Die aus 120 kg Acetmetanilsäure erhaltene Nitroverbindung wird mittels Soda in etwa 350 l kochendem Wasser gelöst, so daß das Gesamtvolumen 500 l beträgt. Man fügt nun 500 kg Natronlauge von 40° Bé hinzu und erhitzt das Gemisch im Druckkessel ½ Stunde auf 135°. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit Salzsäure und kühlt ab. Das Mononatriumsalz des Nitroresorcins scheidet sich hierbei in gelben blättrigen Krystallen ab.

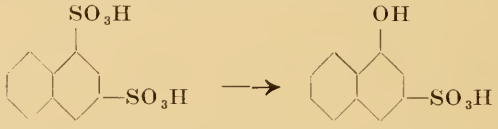
Mitunter vermag das schmelzende Alkali neben dem Austausch der Sulfogruppe noch tiefer greifende Reaktionen am Moleküle auszulösen. So bildet sich beim Verschmelzen der 1,3,8- und 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure oder auch von Produkten dieser Trisulfosäure, in denen eine oder zwei Sulfogruppen durch Hydroxyl bzw. Amin ersetzt sind, bei 150—300° *m-Kresol*, wobei folgende Umwandlungen anzunehmen sind[2]):



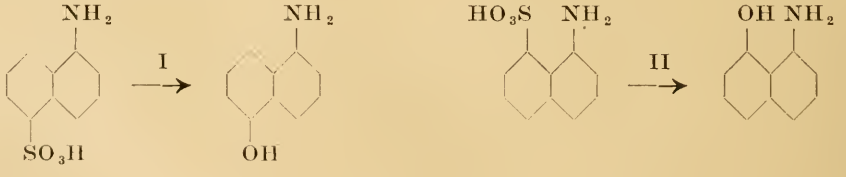
e) Für die Naphthalinsulfosäuren und ihre Derivate, wie Naphthylaminsulfosäuren, Naphtholsulfosäuren, gelten gewisse Regelmäßigkeiten im Austausch der Sulfogruppe[3]):

1. Die in α-Stellung befindlichen Sulfogruppen werden im allgemeinen bedeutend leichter durch die Hydroxylgruppe ersetzt als die in β-Stellung befindlichen.

Beim Verschmelzen von 1,3-Naphthalinsulfosäure mit Ätzkali bei Temperaturen von 200—220° erhält man die *α-Naphtholmonosulfosäure (1,3)*[4]).

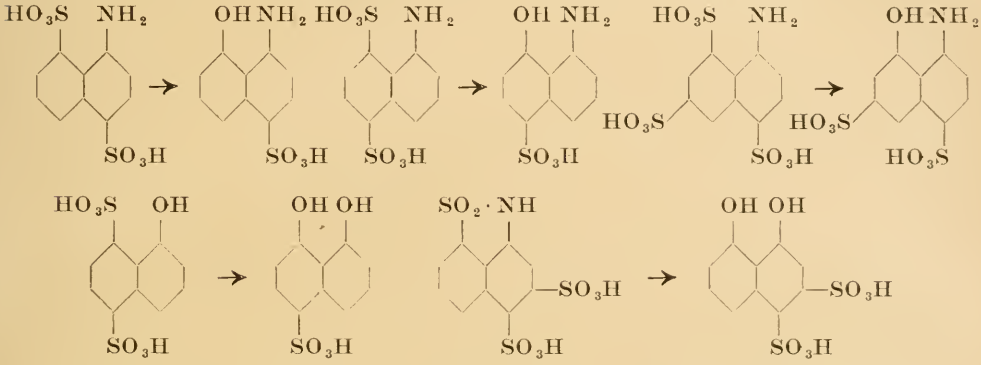


2. Von den α-Naphthylamin-α-sulfosäuren scheinen nur jene beim Schmelzen mit Alkali die Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe unter Erhaltung der Amingruppe auszutauschen, welche die Sulfogruppe nicht im gleichen Kern enthalten. (Vgl. die Umwandlung der Aminogruppe unter Erhaltung der Sulfogruppe S. 55.) Dementsprechend wird in den Reaktionen I, II, III die Aminogruppe konserviert, in der Reaktion IV hingegen vor der Sulfogruppe angegriffen[5]).



[1]) Kalle, D. R. P. 127283, Frdl. *6*, 115.
[2]) Kalle, D. R. P. 81484, Frdl. *4*, 93; C. *1899*, II, 1131.
[3]) Winther, (1908) I, S. 739.
[4]) Ludwigshafen, D. R. P. 57910; Winther, I, 802.
[5]) D. R. P. 55404, 75317; Winther, I, 862, 866.

3. In den α-Naphthylamin-α-sulfosäuren und den α-Naphthol-α-sulfosäuren wird am leichtesten die Sulfogruppe in α_4-Stellung durch Hydroxyl ersetzt. Dieser Regel entsprechen folgende Reaktionen[1]):



4. α-Naphthylamin- und α-Naphthol-β-sulfosäuren scheinen am leichtesten die β_4- und β_3-Sulfogruppen auszutauschen; β-Naphthylamin- und β-Naphthol-β-sulfosäuren hingegen am leichtesten die β_4- und β_2-Sulfogruppen.

f) Die Sulfogruppen der Anthrachinon-mono- und polysulfosäuren gestatten meist nur bei vorsichtiger Mäßigung der Reaktion glatten Austausch der Sulfogruppen, während sonst (z. B. bei höherer Temperatur) gleichzeitig noch eine weitere Hydroxylgruppe an Stelle von Kernwasserstoff tritt, so daß z. B. Verschmelzen der Anthrachinon-2-sulfosäure zum 1,2-Dioxyanthrachinon (*Alizarin*), der Anthrachinon 2,6-disulfosäure zu 1,2,6-Trioxyanthrachinon (*Flavopurpurin*), der Anthrachinon 2,7-disulfosäure zu 1,2,7-Trioxyanthrachinon (*Anthrapurpurin*) führt. Näheres siehe Oxydation, 2. Band S. 58, Chinone, in diesem Bande.

Die Anthrachinon-α-sulfosäuren lassen sich im Gegensatz zu den schwerer reagierenden β-Sulfosäuren sehr leicht durch Erhitzen mit **Kalk** unter Druck in die entsprechenden α-Oxyanthrachinone (*Erythrooxyanthrachinon, Anthrarufin, Chrysazin* umwandeln (bequemste Darstellungsmethode für Anthrarufin)[2]).

Anthrarufin und **Chrysazin** entstehen, wenn man die entsprechenden 1,5- resp. 1,8-Anthrachinondisulfosäuren mit 1—2 Teilen Kalk und 10—20 Teilen Wasser 4—8 Stunden auf 180—200° erhitzt[3]).

Bei der Schmelze der 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure mittels Erdalkalien läßt sich der Prozeß auch leicht bei der Zwischenstufe der Oxyanthrachinonsulfosäure festhalten, wenn man mildere Reaktionsbedingungen (beispielsweise niedere Temperatur) anwendet und die Reaktion unterbricht, wenn eben die Bildung von Dioxyanthrachinon beginnt[4]).

---

[1]) D. R. P. 75317, 75055, 80741, 80667, 81282; Winther, 866, 867. 878. 899. 901.
[2]) Bayer, D. R. P. 172642, Frdl. *8*, 238; D. R. P. 170108, C. *1906*. II. 471.
[3]) R. E. Schmidt, B. *37*, 69 (1904). [4]) Bayer, D. R. P. 197607, Frdl. *9*, 680.

Darstellung von 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure. 50 kg Anthrachinon-1,5-disulfosaures Natrium werden mit 25 kg Ätzkalk und 1000 l Wasser in einem Rührwerkautoklaven auf 140—150° erhitzt. Sobald durch Entnahme von Proben nennenswerte Mengen unveränderter Disulfosäure nicht mehr nachweisbar sind, wird die Schmelze unterbrochen. Man säuert sie in der Hitze an. Die abgeschiedene Oxysulfosäure wird in heißem Wasser gelöst, von etwa noch vorhandenem Anthrarufin abfiltriert und die Lösung mit Kochsalz ausgesalzen, wobei das Natriumsalz der Säure in gelben Nadeln auskrystallisiert.

Auch die 1,6- und 1,7-Dioxyanthrachinone sind in der Kalkdruckschmelze aus α-β-Anthrachinondisulfosäure erhältlich[1]).

Weniger gut als mit Kalkmilch sind Anthrarufin und Chrysazin auch durch Erhitzen der 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäuren mit Alkalicarbonaten unter Druck darstellbar[2]).

Über die leichte Einführung weiterer Hydroxyle in die Anthrachinonderivate siehe Oxydation 2. Bd. S. 58ff.

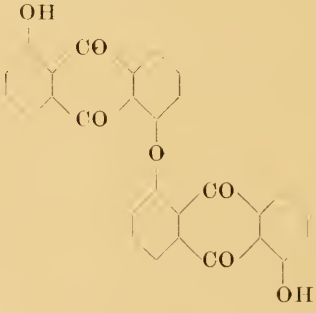
6. Umwandlung der Nitrogruppe.

(Vgl. auch unter Nitrogruppe.)

Der direkte Ersatz der Nitrogruppe durch die phenolische Hydroxylgruppe gelingt selten; der gewöhnliche Weg führt indirekt über die Amine und Diazoverbindungen. Doch gelingt dieser Austausch z. B. beim o-Dinitrobenzol, welches beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in *o-Nitrophenol* übergeht[3]).

Über die Entstehung von *Naphthazarin* (*5,6-Dioxy-naphthochinon*) aus 1,5-Dinitronaphthalin, siehe beim Abschnitt „Nitrogruppe" des 4. Bandes.

5,5′-Dioxy-1,1′-dianthrachinonoxyd[4])



entsteht, indem man 298 Teile 1,5-Dinitroanthrachinon in der zehnfachen Menge Nitrobenzol mit 280 Teilen Kaliumcarbonat so lange zum Kochen erhitzt, bis die Nitrogruppen vollständig durch Sauerstoff bzw. Hydroxyl ersetzt sind. Das Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgeblasen, das Reaktionsprodukt abgesaugt.

7. Abspaltung von Kohlenoxyd aus Carbonsäuren.

Tertiäre rein aromatische Säuren, wie die Triphenylessigsäure $(C_6H_5)_3C \cdot COOH$, *spalten beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure entweder bei Zimmertemperatur oder bei schwachem Erwärmen meist quantitativ Kohlenoxyd ab;*

---

[1]) Wedekind, D. R. P. 195874, Frdl. *9*, 683.
[2]) Bayer, D. R. P. 197649, Frdl. *9*, 679.
[3]) Laubenheimer. B. *9*, 1828 (1876).
[4]) Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 283482, Frdl. *12*, 430.

durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser fällt das entsprechende Carbinol aus[1]).

$$(C_6H_5)_3C \cdot COOH = (C_6H_5)_3C \cdot OH + CO.$$

Darstellung des p-Oxytriphenylcarbinols $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4OH$. 2 g p-Oxytriphenylessigsäure werden unter Kühlung mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und nach vollständiger Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Dergelbe Niederschlag wird aus 50%iger Essigsäure unter Zusatz von viel heißem Wasser umkrystallisiert.

Unterwirft man andere, nicht rein aromatische tertiäre Säuren der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure, so ist zwar auch hier die Kohlenoxydabspaltung eine quantitative, jedoch unterliegen die intermediär gebildeten Carbinole leicht einer weiteren Veränderung durch die konzentrierte Schwefelsäure, indem entweder arylierte Olefine entstehen (z. B. aus den Methyldiarylessigsäuren) oder Sulfosäuren (z. B. aus der Dimethylphenylessigsäure und der Trimethylessigsäure[2])). Bei diarylierten Essigsäuren (z. B. Diphenylessigsäure) ist die Abspaltung von Kohlenoxyd und die Bildung von Carbinolen viel weniger glatt, noch geringer bei monoarylierten Essigsäuren.

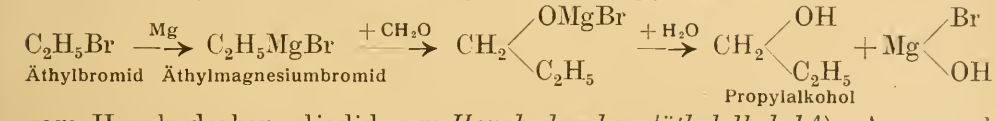
B. Einführung durch metallorganische Synthesen.

1. Magnesiumverbindungen[3]).

Außerordentlich fruchtbar für die Gewinnung der verschiedensten Alkohole sind die von Barbier und Grignard entdeckten gemischten Organomagnesiumverbindungen. Es sei hier von vornherein bemerkt, daß bei ihrer Darstellung und Umsetzung **mit sehr gut getrockneten Reagenzien und in absolut trockenen Gefäßen** gearbeitet werden muß.

a) Zu **primären Alkoholen** gelangt man

1. von den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkylhalogeniden ausgehend, wenn man die letzteren durch Erwärmen ihrer ätherischen Lösung mit Magnesium in das Organomagnesiumsalz überführt, auf dieses **Formaldehyd,** bezw. dessen polymere Modifikation Trioxymethylen einwirken läßt und das entstandene Produkt mit verdünnten Säuren zerlegt. Vom Äthylbromid gelangt man so zum primären *Propylalkohol,*



Äthylbromid Äthylmagnesiumbromid Propylalkohol

vom Hexahydrobenzyljodid zum *Hexahydrophenyläthylalkohol.*[4]). Anormal jedoch ist die Reaktion zwischen Benzylmagnesiumchlorid und Trioxymethylen; es entsteht *o-Toluylalkohol* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

[1]) Bistrzycki mit Herbst, Zurbriggen, Schick, Gyr, v. Siemiradzki, Tarczynski, B. *34*, 3073 (1901); *36*, 2558 (1903); *37*, 656, 662 (1904); *38*, 839, Anm. 2. 1822 (1905); *39*, 63, Anm. 3 (1906); Tarczynski, Inaug.-Dissert. (1904), Freiburg, Schweiz, S. 34; Fries und Kohlhaas (Kohlhaas, Dissert., Marburg 1905, S. 26); H. v. Liebig, J. pr. [2], *76*, 276, 368 (1907).

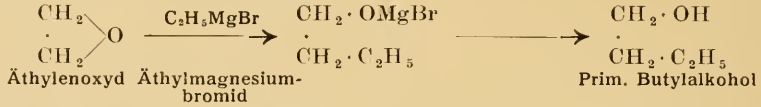
[2]) Bistrzycki mit Reintke und Mauron, B. *38*, 839 (1905); *40*, 4370 (1907).

[3]) Zusammenfassende Arbeiten: J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Ahrens' Sammlung, Bd. X, Heft 3/4, Bd. XII, Heft 11/12. — Klages, Ch. Z. *29*, 19 (1905).

[4]) Grignard und Tissier, C. r. *134*, 107 (1902); C. *1902*, I, 414; Grignard Bl. [3], *29*, 953 (1903); Tiffeneau, Delange, C. r. *137*, 573 (1903); Zelinsky, B. *41*, 2628 (1908); Ziegler und Tiemann, B. *54*, 737 (1921); B. *55*, 3406 (1922).

Darstellung von racemischem Amylalkohol $(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot CH_2OH$. 325 g sekundäres Butylbromid (aus sekundärem Butylalkohol und Phosphortribromid erhalten) werden in 600 g Äther gelöst und durch Zusatz von 57 g Magnesiumband und einem Jodkrystall in die Magnesiumverbindung übergeführt, indem man durch Zufügen von einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff die Reaktion etwas mäßigt. Das Metall ist nach 3 Stunden in Lösung gegangen; man erwärmt noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Dann trägt man 70 g zuvor im Vakuum bei 100° getrocknetes Trioxymethylen auf einmal ein; es löst sich sofort vollständig auf. Man läßt 12 Stunden stehen und beendigt die Reaktion durch 24stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Die ätherische Lösung wird allmählich mit einem Überschuß an verdünnter Schwefelsäure versetzt und die wäßrige Schicht mehrmals ausgeäthert. Der Ätherauszug wird mit einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat gewaschen, über wasserfreiem Carbonat getrocknet und schließlich rektifiziert. Bei 128—131° gehen 145 g reiner Alkohol (= 75% der Theorie) über, bei 195—205° etwa 15 g Formal $CH_2(OC_5H_{11})_2$[1]).

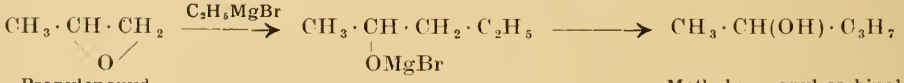
2. Primäre Alkohole lassen sich auch darstellen, wenn man **Äthylenoxyd** mit Alkylmagnesiumhaloiden zur Reaktion bringt, das Additionsprodukt erwärmt und mit Wasser zersetzt[2]).



Äthylenoxyd Äthylmagnesiumbromid Prim. Butylalkohol

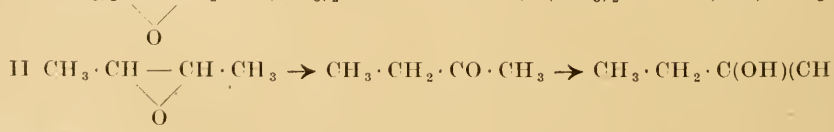
Darstellung von n-Butylalkohol. In 20 g unter 0° abgekühltes Äthylmagnesiumbromid werden 13 g auf —15° abgekühltes, mit 50 g Äther verdünntes Äthylenoxyd eingetragen; nach 24 Stunden wird der Äther abdestilliert. Am Schluß der Destillation tritt heftige Reaktion unter Wärmeentwicklung und Aufblähen der Masse ein. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser zersetzt, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt, mit Äther extrahiert und der Ätherauszug destilliert. Ausbeute 83%[3]).

Auch die Homologen des Äthylenoxyds reagieren unter der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden zuweilen ganz analog[4]). z. B.:



Propylenoxyd Methyl-n-propyl-carbinol

Es entstehen also aus monoalkylierten α-Alkylenoxyden sekundäre Alkohole. Mit dialkylierten α-Alkylenoxyden verläuft die Reaktion etwas verschieden; es entstehen — vielleicht unter intermediärer Bildung von Aldehyden oder Ketonen — tertiäre Alkohole, z. B. aus Isobutylenoxyd und Methylmagnesiumjodid *Methylisopropyl-carbinol* (I), aus s-Dimethyl-äthylenoxyd und Methylmagnesiumjodid *Dimethyläthyl-carbinol* (II), vgl. S. 63 u. 66.



3. Ferner sind primäre Alkohole darstellbar, indem man in die ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur trockene **Luft oder Sauerstoff** einleitet und die Reaktionsmasse mit Wasser zersetzt[5]).

[1]) Freundler und Damond, Bl. [3]. *35*, 110 (1906).

[2]) Blaise, C. r. *134*, 551 (1902); C. *1902*, I, 856. — Soc. chim. des Usines du Rhône Franz. Pat. 505699. [3]) Grignard, Bl. [3], *29*, 946 (1903).

[4]) Henry, C. r. *145*, 21, 154, 406, 453 (1907); C. *1907*, II, 445.

[5]) L. Bouveault, Bl. [3], *29*, 1051 (1903); Grignard, C. r. *138*, 1048 (1904); C. *1904*, I, 1493; J. Houben, B. *38*, 3801 (1905); *39*, 1700 (1906).

Benzylalkohol entsteht so in einer Ausbeute von 80% aus Benzylmagnesiumchlorid.

$$C_6H_5 \cdot CH_2MgCl \xrightarrow{O} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot MgCl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5 \cdot CH_2OH.$$

Man löst 1 Mol. Benzylchlorid in Äther und läßt es mit 1 Atom Magnesium reagieren. Hierauf leitet man einen ziemlich raschen Strom von ganz reinem Sauerstoff ein, welcher vollständig unter Erwärmung des Äthers absorbiert wird. Nach dem Erkalten bildet sich eine feste, weiße Masse, die mit Wasser und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird. Die Ätherschicht wird gewaschen, dann destilliert. Nebenprodukt etwas Dibenzyl.

Ähnlich wird *Cyclohexanol* $C_6H_{10} \cdot OH$ gebildet durch Einwirkung von Sauerstoff auf Cyclohexylmagnesiumchlorid $C_6H_{11} \cdot Mg \cdot Cl$[1]).

4. Endlich läßt sich die Synthese primärer ein- und mehrwertiger Alkohole durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen RMgX auf die **Halogenderivate ein- und mehrwertiger Alkohole** bewerkstelligen[2]).

Phenyläthylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ entsteht aus 3 Grammolekülen Phenylmagnesiumbromid und 1 Grammolekül Glykolmonochlorhydrin, welche man in wasserfreiem Äther miteinander vereinigt.

Auf letzteres wirkt Phenylmagnesiumbromid zunächst unter Umsetzung mit Hydroxylgruppe.

$$C_6H_5MgBr + CH_2Cl \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2Cl \cdot CH_2OMgBr.$$

Auf das Reaktionsprodukt wirkt ein weiteres Mol. Phenylmagnesiumbromid ein; es kann aber für die Gewinnung anderer Alkohole auch eine von der ersteren verschiedene Organomagnesiumverbindung R'MgX sein.

Nachdem alles gelöst ist, wird der Äther im Wasserbade abdestilliert. Gegen das Ende der Destillation zeigt sich eine sehr lebhafte Reaktion, wobei unter Aufschäumen der Masse die letzten Reste Äthers und des entstandenen Benzols übergehen. Man beendet die Reaktion durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 100°. Dann wird von außen mit Eis gekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure das Reaktionsprodukt zersetzt, der gebildete Alkohol mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und schließlich destilliert. Bei 13 mm Druck gehen zwischen 100—104° 116 g primärer Phenyläthylalkohol über, entsprechend einer Ausbeute von 95%.

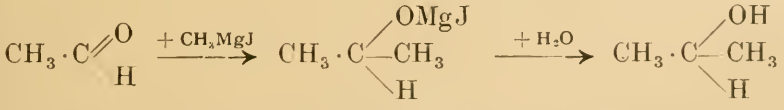
$$C_6H_5MgBr + CH_2Cl \cdot CH_2OMgBr \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OMgBr \xrightarrow{H_2O} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH.$$

Ist das Halogenatom der verwendeten halogenierten Alkohole sekundär oder tertiär, so bilden sich auch Alkohole mit diesem Charakter.

Mit Glycerin-α-monochlorhydrin entsteht analog *1-Phenyl-2,3-propandiol* $C_6H_5 - CH_2 - CH(OH) - CH_2(OH)$.

b) Sekundäre Alkohole.

1. Die Organomagnesiumverbindungen reagieren auch leicht mit **Aldehyden** unter Bildung von Additionsprodukten, die sich mit Wasser oder verdünnten Säuren zerlegen lassen, wobei sekundäre Alkohole entstehen[3]). So bildet sich aus Acetaldehyd und Methylmagnesiumjodid der *Isopropylalkohol*.



Darstellung von Benzhydrol $(C_6H_5)_2 \cdot CH(OH)$. 5 g Magnesium und ein Körnchen Jod werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 33 g Brombenzol

[1]) Sabatier und Mailhe, A. ch. [8], *10*, 527; C. *1907*, I, 1695.

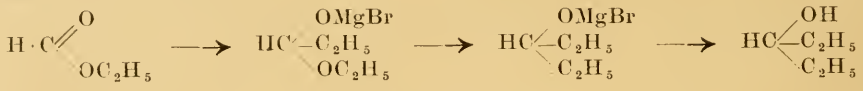
[2]) Grignard, C. r. *141*, 44 (1905); C. *1905*, II, 470; D. R. P. 164883, Frdl. *8*, 1265; C. *1905*, II, 1751; A. ch. [8], *10*, 23 (1907); Henry, R. *26*, 419, 430 (1907).

[3]) Grignard, C. r. *130*, 1322 (1900); A. ch. [7], *24*, 460 (1901); C. *1900*, II, 33.

und 100 ccm Äther zusammengebracht und das Gemisch zum Einleiten der Reaktion auf dem Wasserbade kurz angewärmt. Dann schaltet man die Wärmequelle aus und überläßt die Reaktion bis zum fast völligen Verschwinden des Magnesiums sich selbst, worauf man noch ca. ¼ Stunde erwärmt. Unter Kühlung und Umschütteln läßt man die Lösung in ein Gemisch von 22 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 60 ccm Äther einfließen, versetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und hierauf mit ca. 60 ccm verdünnter Salzsäure (20%ig). Man hebt die Ätherschicht ab, schüttelt sie mit verdünnter wäßriger Natriumbisulfitlösung, trennt die Ätherschicht nochmals und dampft den Äther ab. Das zurückbleibende Benzhydrol wird aus Ligroïn umkrystallisiert.

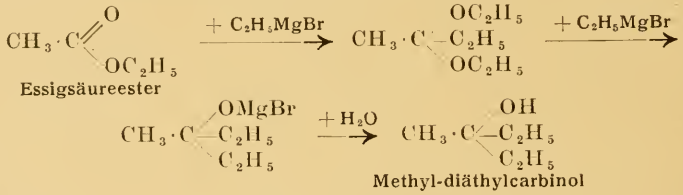
2. Zur Gewinnung der sekundären Alkohole kann man die Organomagnesiumverbindungen auch auf **Ameisensäureester** einwirken lassen[1]).

So erhält man in einer Ausbeute von 73% **Diäthylcarbinol** $(C_2H_5)_2CHOH$ bei der Umsetzung von Ameisensäureester mit Magnesiumäthylbromid. Es wirkt bei dieser Reaktion auf die zunächst entstehende Doppelverbindung noch ein zweites Mol. der Magnesiumverbindung ein.



c) Tertiäre Alkohole.

1. Bei der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf **Säureester** (mit Ausnahme des Ameisensäureesters, welcher sekundäre Alkohole bildet, siehe oben) erhält man tertiäre Alkohole[2]).

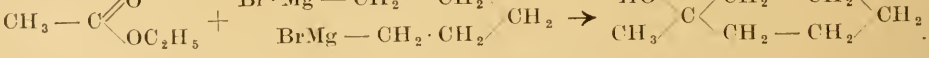


Essigsäureester — Methyl-diäthylcarbinol

Darstellung von m-Tolyldiphenylcarbinol $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4 \cdot CH_3$. 39,3 g m-Toluylsäuremethylester werden zu einer aus 12,6 g Magnesium, 88,2 g Brombenzol und einem Körnchen Jod gewonnenen ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid (siehe oben die Darstellung von Benzhydrol) tropfen gelassen. Nach beendigter Reaktion wird das braungelbe, ölige Produkt unter Kühlung mit Wasser und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die ätherische Schicht abgehoben, der Äther abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung von unverändertem Brombenzol und Ester mit Wasserdampf behandelt. Man krystallisiert aus Benzol um. Rohausbeute 80%[3]).

Läßt man den Säureester auf geeignete Dimagnesiumverbindungen einwirken, so können tertiäre **cyclische Alkohole** entstehen (vgl. unter 6).

1-Methylcyclohexanol[4]) entsteht so durch Umsetzung der Dimagnesiumverbindung des 1,5-Dibrompentans auf Essigester. Ausbeute 45%. Nebenprodukt ist etwas Tetrahydrotoluol, das Dehydratationsprodukt des Methylcyclohexanols.



2. Die Reaktion geht auch vor sich zwischen Magnesiumhalogenalkylen bez. -arylen und **Carbonsäuren** oder **Salzen** dieser Säuren[5]).

---

[1]) Grignard, C. r. *132*, 336 (1901); C. *1901*, I, 612.

[2]) Grignard, C. r. *132*, 336 (1901); C. *1901*, I. 612; Béhal, C. r. *132*, 480 (1901); C. *1901*, I, 724; Masson, C. r. *132*, 483 (1901); C. *1901*, I, 725.

[3]) Bistrzycki und Gyr, B. *37*, 1251 (1904).

[4]) Grignard und Vignon, C. r. *144*. 1360; C. *1907*. II, 681.

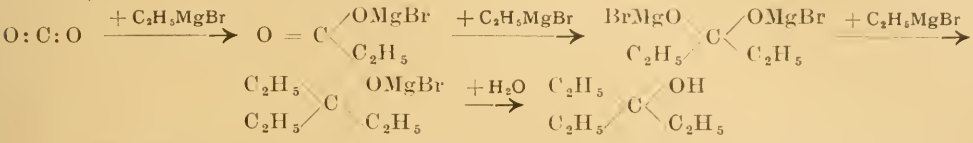
[5]) Elberfeld, D. R. P. 166898, 166899; Frdl. *8*, 1292, 1294.

Trimethylcarbinol $(CH_3)_3C\cdot(OH)$ entsteht z. B. aus Methylmagnesiumjodid und Kaliumacetat in ätherischer Suspension.

3. Statt von Säuren oder Säureestern auszugehen, kann man die Addition der Magnesiumverbindungen auch an **Kohlendioxyd** vornehmen und auf das Additionsprodukt zwei Moleküle Organomagnesiumsalze reagieren lassen[1]).

$$O:C:O \xrightarrow{+C_2H_5MgBr} O=C\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{+C_2H_5MgBr} \begin{matrix}BrMgO\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{+C_2H_5MgBr}$$

$$\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}$$



Triphenylcarbinol entsteht außer durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die entsprechende Magnesiumverbindung auch durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff, Phosgen, Chlorkohlensäureester[2]).

Zur Gewinnung von *Trimethylcarbinol* trägt man feste Kohlensäure (1 Mol. Gew.) in eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid (3 Mol. Gew.) ein und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser[3]).

4. Läßt man überschüssiges Methylmagnesiumjodid auf **aromatische Oxycarbonsäureester** einwirken, so entstehen an Stelle der intermediär sich bildenden tertiären Oxyalkohole leicht durch Wasserabspaltung Phenole mit der Pseudoallylseitenkette $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup CH_2\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$, die sich zumeist zu den dimeren Verbindungen polymerisieren. Um aus solchen Verbindungen, z. B. Salicylsäureester, die entsprechenden tertiären aromatischen Oxyalkohole zu gewinnen, kann man durch Einwirkung von Chlormethyl-äthyläther auf die Alkalisalze der Phenole die Alkoxymethyläther herstellen, z. B. $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_2\cdot OCH_3\\ \diagdown COOCH_3\end{matrix}$, diese zur Einwirkung mit der Alkylmagnesiumverbindung bringen und schließlich den Äther mittels Mineralsäuren spalten[4]).

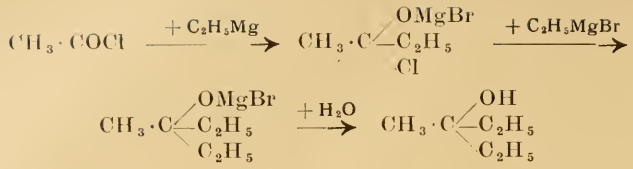
Es läßt sich dieses Ziel aber auch durch folgende Arbeitsweise erreichen:

Darstellung von o-Amylophenol $C_6H_4\cdot(OH)\cdot C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown (C_2H_5)_2\end{matrix}$ [5]) Zu 23 Gewichtsteilen Natrium, in 400 Gewichtsteilen trockenem Toluol fein verteilt, fügt man 152 Gewichtsteile Salicylsäuremethylester und bringt die von selbst einsetzende Reaktion durch gelindes Erwärmen zu Ende. Zu dem so erhaltenen, fein verteilten Natriumsalz des Esters läßt man unter Kühlung eine Lösung von 48 Gewichtsteilen Magnesium und 218 Gewichtsteilen Äthylbromid in Äther unter Umschütteln zulaufen. Das Natriumsalz verschwindet mit fortschreitender Umsetzung. Nachdem diese beendet, wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert und die Toluolätherlösung mit einer 5%igen Kalilauge ausgezogen. Um beigementen Ester zu zersetzen, wird die alkalische Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach dem Abkühlen mit Kohlensäure gefällt. Das ausgefällte Öl erstarrt krystallinisch und wird aus Ligroïn umkrystallisiert. Schmp. 55.5—56°; Sdp. 151—152°.

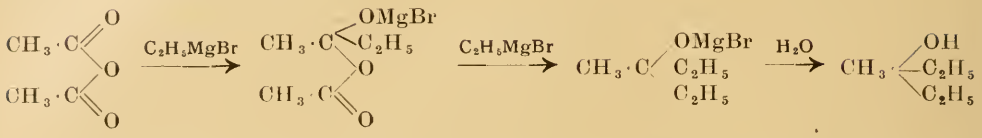
5. Wie die Säureester dienen auch die **Säurechloride** und **Säureanhydride** zur Gewinnung von tertiären Alkoholen[6]). Der Reaktionsverlauf ist ein ähnlicher wie für die Ester, nämlich für die Säurechloride:

---

[1]) Grignard, C. r. *138*, 152; Bl. [3], *31*, 751 (1904); C. *1904*, I, 577.
[2]) Weigert, B. *36*, 1010 (1903); Schröter, ebenda 3005; Houben, ebenda 3087.
[3]) Ferrario, Fagetti, G. *38*, II, 632.
[4]) Höring und Baum, D. R. P. 208886, Frdl. *9*, 907.
[5]) Höring und Baum, D. R. P. 208962, Frdl. *9*, 910.
[6]) Tissier und Grignard, C. r. *132*, 683 (1901); C. *1901*, I, 930.



Für die Säureanhydride:

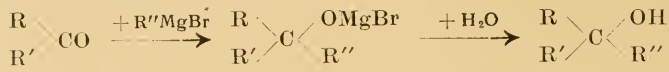


Zur Milderung der äußerst heftigen Reaktion wird das Chlorid oder Anhydrid, mit dem vier- bis fünffachen Volumen Äther verdünnt, zu der Magnesiumverbindung unter Eiskühlung zugegeben.

Dimethylphenylcarbinol $C_6H_5C(OH)(CH_3)_2$ entsteht durch Einwirkung von Methylmagnesiumchlorid sowohl auf Benzoylchlorid wie auf Benzoësäureanhydrid.

Aus dem Chlorid der Kohlensäure, dem Phosgen $COCl_2$, in Form der 20%igen Toluollösung und 3 Mol. der Organomagnesiumsalze der Methan- und Äthanreihe erhält man ausschließlich tertiäre Alkohole in einer Ausbeute von 50%, mit den homologen Verbindungen gleichzeitig sekundäre Alkohole: so liefert Propylmagnesiumbromid ein Gemisch von *Dipropyl-* und *Tripropylcarbinol*. Mit 2 Mol. Organomagnesiumsalzen bildet sich ein Gemisch von tertiären und sekundären Alkoholen nebst Kohlenwasserstoffen [1]).

6. Tertiäre Alkohole entstehen auch, wenn man die Organomagnesiumverbindungen mit **Ketonen** zur Reaktion bringt [2]).



Tertiärer Butylalkohol $(CH_3)_3C \cdot OH$ (Trimethylcarbinol) entsteht zu 70% der theoretischen Ausbeute aus Aceton und Methylmagnesiumjodid.

Diphenylalkylcarbinole werden erhalten aus Benzophenon und Alkylmagnesiumjodiden.

Abweichungen von dieser allgemeinen Reaktion sind jedoch verschiedentlich beobachtet worden. So können tertiäre Alkohole unter intramolekularer Wasserabspaltung zu Alkylenen führen. Auch sekundäre Alkohole können unter Umständen entstehen [3]).

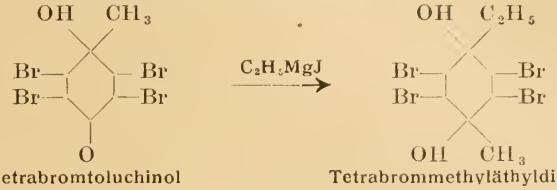
In halogensubstituierten Ketonen läßt sich bei geeigneter Stellung von Halogen und Carboxyl zueinander die Grignardsche Synthese unter Umständen an einem einzigen Molekül verwirklichen, und auf diesem interessanten Wege können dann **cyclische tertiäre Alkohole** entstehen. So erhält man aus 1-Jod-5-Hexanon durch Einwirkung von Magnesium *Methyl-1-cyclopentanol-1* [4]).

7. Wie auf Ketone wirken die Organomagnesiumsalze auf **Laktone** [5]) unter Bildung von tertiären Alkoholen; ebenso reagieren **cyclische Ketone,**

[1]) Grignard, C. r. *136*, 815 (1903); C. *1903*, I, 1077.
[2]) Grignard, C. r. *130*, 1322 (1900); C. *1900*, II, 33; A. ch. [7], *24*, 433 (1901).
[3]) Sabatier und Mailhe, C. r. *141*, 289 (1905); C. *1905*, II, 752.
[4]) Zelinsky u. Moser, B. *35*, 2684 (1902). [5]) Houben, B. *37*, 489 (1904).

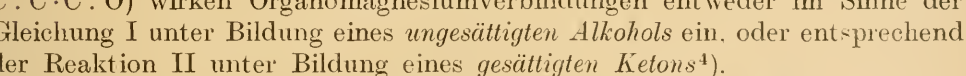
wie z. B. Xanthon[1]), und **Chinone**, wie Anthrachinon[2]) und Phenanthrenchinon[3]) usw.

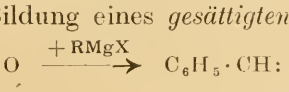
Chinone und Methylmagnesiumjodid bilden in kleiner Menge *Chinole*. Aus Chinolen und Alkylmagnesiumhaloiden entstehen *Dichinole*, z. B.

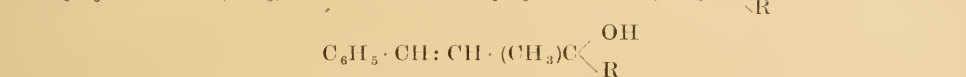


Tetrabromtoluchinol — Tetrabrommethyläthyldichinol

Auf α,β-ungesättigte Ketone (mit der konjugierten Doppelbindung C : C · C : O) wirken Organomagnesiumverbindungen entweder im Sinne der Gleichung I unter Bildung eines *ungesättigten Alkohols* ein, oder entsprechend der Reaktion II unter Bildung eines *gesättigten Ketons*[4]).

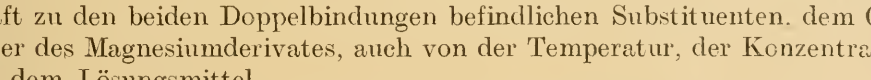






Welches der beiden möglichen Reaktionsprodukte vorwiegend entsteht, hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie der Zahl und Art der in Nachbarschaft zu den beiden Doppelbindungen befindlichen Substituenten, dem Charakter des Magnesiumderivates, auch von der Temperatur, der Konzentration und dem Lösungsmittel.

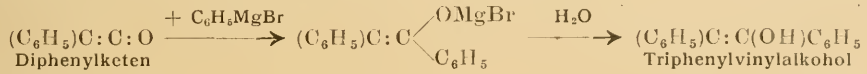
8. Läßt man Organomagnesiumverbindungen auf **Ketene** (R)(R′)C : C : O einwirken, so erhält man unter Umständen *ungesättigte Alkohole*, z. B. entsteht aus Diphenylketen und Phenylmagnesiumbromid *Triphenylvinylalkohol*[6]). Vgl. Aldehyd- und „Ketongruppe" in diesem Band.



Durch geeignete Wahl der Ausgangsmaterialien für die Grignardsche Reaktion lassen sich neben einer Hydroxylgruppe **noch eine zweite solche Gruppe,** eine Ketogruppe, Carboxylgruppe, Aminogruppe usw. **in das gleiche Molekül einführen.** Es lassen sich demnach mittels der Organomagnesiumverbindungen Glykole, Ketonalkohole, Oxysäuren, Aminoalkohole gewinnen.

d) Glykole werden erhalten:

1. aus Oxyaldehyden (Aldolen[5]))



[1]) Ullmann und Engi, B. *37*, 2370 (1904); Bünzli und Decker, B. *37*, 2933 (1904). [2]) Haller u. Guyot, C. r. *138*, 327, 1251 (1904); C. *1904*. I, 814.
[3]) Werner und Grob, B. *37*, 2892 (1904).
[4]) Kohler, Am. Soc. *37*, 369 (1907); *38*, 511 (1907); C. *1907*, I, 1538; C. *1908*, I, 225.
[5]) Franke und Kohn, B. *37*, 4730 (1904); M. *27*, 1097 (1906).
[6]) Staudinger, A. *356*, 70 (1907); B. *41*, 1148 (1908).

2. aus Ketonalkoholen[1])

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$
Diacetonalkohol — 2,4-Dimethylpentandiol

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH \xrightarrow{C_6H_5MgBr} (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$
Benzoylcarbinol — as.-Diphenyläthylenglykol

3. aus Diketonen[2])

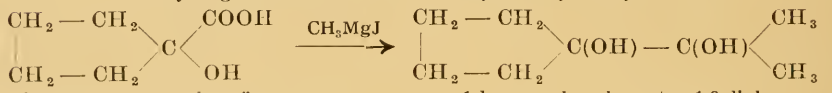
$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$
Diacetyl — Tetramethyläthylenglykol

Der Reaktion sind auch Anthrachinon und Phenanthrenchinon zugänglich, siehe oben S. 67.

4. aus Oxysäureestern bez. deren Äthern[3])

$CH_2(OH) \cdot COOR \longrightarrow CH_2(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$
Glykolsäureester — Diphenyläthylenglykol

$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot COOR \longrightarrow C_2H_5O \cdot CH_2C(OH)(C_2H_5)_2$
Äthoxyessigsäureester — Diäthyl-äthoxy-methylcarbinol



α-Oxycyclopentancarbonsäure — 1-Isopropyl-cyclopentan-1,6-diol

5. aus Ketonsäureestern[4])

$CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOR \longrightarrow (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(OH)(CH_3)_2$
α-Äthylacetessigester — 2,4-Dimethyl-3-äthylpentandiol-(2,4)

6. aus Dicarbonsäureestern[5])

$ROOC \cdot CH_2 \cdot COOR \longrightarrow (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$
Malonsäureester — 3,5-Diäthyl-heptandiol-(3,5)

7. aus Glycerin-α-Chlorhydrin[6]).

Dabei entstehen infolge eigentümlicher Umlagerungen primär-tertiäre α-Glykole statt der erwarteten primär-sekundären α-Glykole.

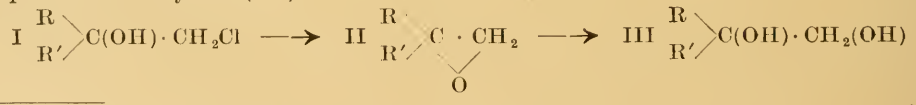
$ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH \xrightarrow{C_5H_{11}MgBr} (CH_3)(C_5H_{11})C(OH) \cdot CH_2OH$
Glycerinchlorhydrin — Dimethyl-2,5-hexandiol-(5,6)

$ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH \xrightarrow{C_6H_5 \cdot MgBr} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$
Glycerinchlorhydrin — 1-Phenyl-2,3-propylenglykol

$ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgBr} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$
Glycerinchlorhydrin — 1-Phenyl-2,4-butylenglykol

8. aus α-Chlorketonen oder α-Chlorsäureestern[7]).

Es entstehen zunächst α-chlorierte tertiäre Alkohole (I); mit Alkali gehen sie in Alkylenoxyde (II) über, und diese bilden mit Wasser und wenig Schwefelsäure die entsprechenden Glykole (III).



---

[1]) Franke und Kohn, M. *28*, 997 (1907); vgl. auch Sommelet, Bl. [4], *1*, 391 (1907). [2]) Zelinsky, B. *35*, 2138 (1902).

[3]) Paal und Weidenkaff, B. *39*, 2062 (1906); Béhal und Sommelet, Bl. [3], *31*, 300 (1904). [4]) Grignard, C. r. *135*, 627; C. *1902*, II, 1359; A. ch. [7], *27*, 567 (1902).

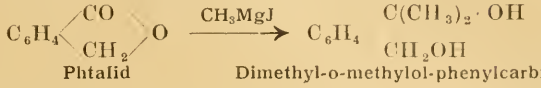
[5]) Valeur, C. r. *132*, 833 (1901); *136*, 694 (1903); C. *1901*, I, 999; C. *1903*, I, 967; Dilthey und Last, B. *37*, 2639 (1904).

[6]) Grignard, A. ch. [8], *10*, 23, 35 (1907); C. *1917*, I, 1033; D. R. P. 164883; C. *1905*, II, 1752.

[7]) L. Henry, C. r. *144*, 1404 (1907); C. *1907*, II, 787. Vgl. J. Houben, B. *36*, 3089 (1903).

9. aus Phtalid[1]).

Es entstehen primär-tertiäre Alkohole der aromatischen Reihe durch Einwirkung eines Überschusses der metallorganischen Verbindung.

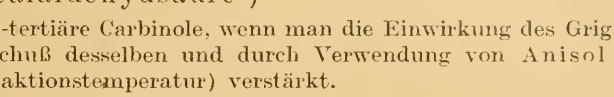


Phtalid — Dimethyl-o-methylol-phenylcarbinol

Unter Wasserabspaltung gehen sie leicht in die inneren Oxyde, *Phtalane*, über.

10. aus Phtalaldehydsäure[2])

entstehen sekundär-tertiäre Carbinole, wenn man die Einwirkung des Grignard-Reagens durch einen Überschuß desselben und durch Verwendung von Anisol als Lösungsmittel (erhöhte Reaktionstemperatur) verstärkt.

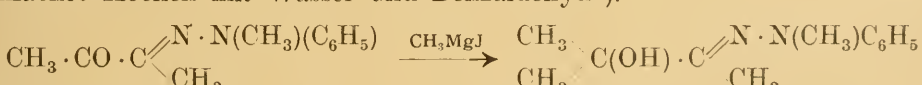


[o-1-Oxypropyl-phenyl]-diäthyl-carbinol

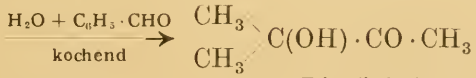
e) Ketonalkohole entstehen unter Umständen bei der Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Diketone. Aus Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ entsteht in vortrefflicher Ausbeute *Phenylbenzoin* $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid[3]).

Darstellung von Phenylbenzoïn. Zu einer Lösung von 8 g Benzil in 50 ccm Äther wird unter Kühlung eine aus 7,5 g Brombenzol bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid gegeben und sodann 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der gebildete Niederschlag wird rasch abgesaugt und in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet die abgehobene Ätherschicht mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und krystallisiert den Rückstand aus Ligroïn. Schmp. 87—88°.

Ketonalkohole lassen sich auch gewinnen durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf ein Diketonmethylphenylhydrazon, Zersetzung der primär entstehenden Magnesiumdoppelverbindung zum Methylphenylhydrazon des Ketonalkohols und Abspalten des Hydrazinrestes durch einfaches Kochen mit Wasser und Benzaldehyd[4]).



Diacetylmethylphenylhydrazon



Trimethylketol

f) Oxysäuren entstehen zum Teil aus Ketonsäureestern und ferner aus Oxalestersäurechlorid mittels der Magnesiumverbindungen[5]).

g) Aminoalkohole durch Anwendung von Aminosäuren[6]).

h) Phenole. In geringer Ausbeute (5—10%) lassen sich Phenole und Naphthole erhalten, indem man durch die ätherische Lösung der Arylmagnesiumverbindungen kohlendioxydfreie trockene Luft oder Sauerstoff leitet[7]).

---

[1]) A. Ludwig, B. *40*, 3060 (1907).
[2]) Simonis und Remmert, B. *47*, 2307 (1914).
[3]) Acree, B. *37*, 2752 (1904). [4]) Diels und Johlin, B. *44*, 403 (1911).
[5]) Grignard, C. r. *135*, 627; C. *1902*, II. 1359; *1903*, II. 1110.
[6]) Paal und Weidenkaff, B. *39*, 810 (1906).
[7]) Bodroux, C. r. *136*, 158 (1903); C. *1903*, I, 508; Bl. *31*, 33 (1904).

2. Synthesen mittels Calcium.

Es liegen auch Versuche vor, an Stelle von Magnesium metallisches Calcium für die Grignardsche Reaktion zu verwenden, doch hat die Methode noch keinen allgemeinen Eingang in die Laboratorien gefunden[1]).

Erhitzt man Jodbenzol, welches in absolutem Äther gelöst ist, mit möglichst fein verteiltem Calcium unter Zusatz einer Spur Jod, so tritt nach etwa 1 Stunde Reaktion ein und das Calcium geht schließlich zum größten Teil in ein hellbraunes Pulver über, welches in Äther ziemlich löslich ist. Zusatz von Benzaldehyd zur Ätherlösung führt wie bei Anwendung von Magnesium zum *Benzhydrol*.

3. Organische Zinkverbindungen.

Einer ebenfalls vielseitigen Verwendung für die Herstellung von Alkoholen sind die Zinkalkyle fähig. Sie sind für diese Zwecke[2]) weit länger im Gebrauch als die Organomagnesiumverbindungen, hingegen von den letzteren ihrer Selbstentzündlichkeit, der dadurch bedingten weniger bequemen Handhabung und geringeren Verwendbarkeit wegen stark verdrängt worden.

a) Primäre Alkohole entstehen ähnlich wie durch die magnesiumorganische Synthese mittels **Formaldehyd** in seiner polymeren Form.

Allylcarbinol $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ bildet sich aus Polyoxymethylen durch Einwirkung von Allyljodid und Zink[3]).

Bei der Einwirkung von Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ auf Glykoljodhydrin $CH_2J\cdot CH_2OH$ bildet sich infolge Umlagerung *Isopropylalkohol* und nicht der erwartete primäre Alkohol; ebenso anormal reagiert Zinkäthyl[4]). Hingegen sind die Äther der primären Alkohole durch Wechselwirkung zwischen den chlorierten Äthern und Zinkalkylen zugänglich.

b) Sekundäre Alkohole entstehen durch mehrwöchentliche Einwirkung von Zinkalkylen auf **Aldehyde** in der Kälte und darauffolgende Zersetzung mit Wasser[5]).

$$CH_3\cdot CHO \xrightarrow{\cdot\, Zn(C_2H_5)_2} CH_3\cdot CH\langle {C_2H_5 \atop O\cdot Zn\cdot C_2H_5} \xrightarrow{+H_2O} CH_3\cdot CH\langle {C_2H_5 \atop OH}$$

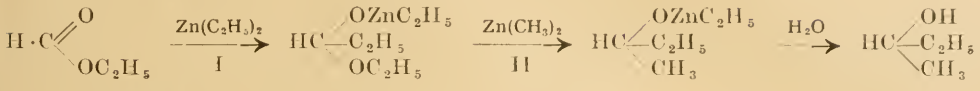
Während die verschiedensten Aldehyde ganz glatt mit Zinkmethyl und Zinkäthyl in der angegebenen Weise reagieren, tritt bei Anwendung von Zinkpropyl und seinen Homologen eine Reduktion des Aldehyds zu dem entsprechenden Alkohol ein[6]). Nimmt man die Reaktion mit Chloral und andern halogensubstituierten Aldehyden vor, so findet diese Reduktion zum Trichloräthylalkohol schon bei Anwendung von Zinkäthyl und seinen Homologen statt, während mit Zinkmethyl in normaler Reaktion *Trichlorisopropylalkohol* $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ entsteht[7]).

Ebenfalls sekundäre Alkohole entstehen aus **Ameisensäureester** bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder besser von Alkyljodiden mit Zink und etwas Zinknatrium) und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser[8]). Man kann hier für die Phase I und II der Reaktion verschiedene Zinkalkyle an-

---

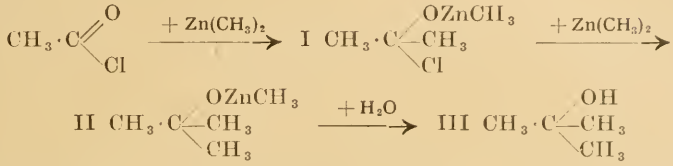
[1]) Beckmann, B. *38*, 904 (1905).
[2]) Butlerow, Z. *1864*, 385; *1865*, 614.
[3]) Wagner und Ginsberg, B. *27*, 2436 (1894).
[4]) Butlerow und Ossokin, A. *145*, 257, 263 (1868).
[5]) Garzarolli, A. *213*, 369 (1882); G. Wagner, B. *14*, 2557 (1881).
[6]) G. Wagner, A. *181*, 264 (1876); B. *17*, R. 314 (1884).
[7]) Garzarolli, A. *223*, 162 (1884).
[8]) Wagner und Saytzew, A. *175*, 360 (1875).

wenden, und es gelingt so, einen sekundären Alkohol mit verschiedenen Alkylen im Molekül zu gewinnen[1]).

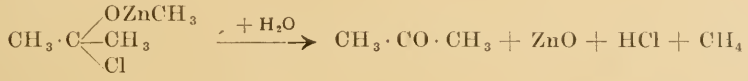


c) Tertiäre Alkohole lassen sich erhalten:

1. durch Einwirkung von zwei Molekülen Zinkalkyl auf ein Molekül **Säurechlorid**[2]).



Würde man das Reaktionsprodukt der Phase (I) mit Wasser zersetzen, so käme man zu einem Keton:



Zur Erzielung der Phase (II) bedarf man eines zweiten Moleküls Zinkalkyl, das man mit dem Reaktionsprodukt (I) mehrere Tage bis mehrere Wochen bei Zimmertemperatur stehen läßt, bevor man es mit Wasser zersetzt. Dieses zweite Molekül Zinkalkyl kann auch von dem ersten verschieden sein; es lassen sich so tertiäre Alkohole mit zwei oder drei verschiedenen Alkylradikalen erzielen[3]).

Darstellung von Triäthylcarbinol $(C_2H_5)_3COH$. Zu 250 g mit Eiswasser gekühltem Zinkäthyl werden tropfenweise 93 g Propionylchlorid zugesetzt. Nach mehreren Tagen erstarrt der Kolbeninhalt zu einer weißen, krystallinischen Masse, welche mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf abdestilliert wird. Das Öl wird fraktioniert, die Fraktion 132—144° über Ätzbaryt stehen gelassen, dann nochmals fraktioniert. Ausbeute gegen 45%.

Auch diese Synthese der tertiären Alkohole ist weniger allgemein als jene mittels der Organomagnesiumverbindungen. Normal verläuft sie meist nur bei Anwendung von Zinkmethyl und Zinkäthyl[4]); bei Anwendung von Zinkpropyl entstehen unter Abspaltung von Propylen sekundäre Alkohole, z. B. geben Acetylchlorid und Zinkpropyl nicht Methyldipropylcarbinol, sondern *Methylpropylcarbinol*[5]).

2. Ebenfalls eine Einschränkung erfährt die Reaktion, welche zwischen Zinkalkylen (bez. Jodalkylen und Zink) und **Ketonen** verläuft und zu tertiären Alkoholen führt. Sie gilt nämlich einerseits wiederum nur für Zinkmethyl und Zinkäthyl (bez. Zink und Methyl- oder Äthyljodid), nicht für ihre Homologen; anderseits nur für jene Ketone, deren am Carbonyl haftende Radikale keine Methylgruppen sind. Als Nebenprodukte entstehen Kohlenwasserstoffe[6]).

---

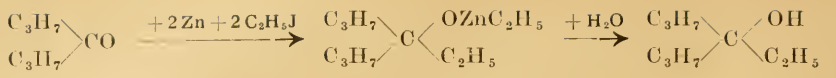
[1]) Kanonnikow und Saytzew, A. *175*, 374 (1875).

[2]) Butlerow, Z. *1864*, 385; *1865*, 614; Ipatiew, J. pr. [2], *53*, 284 (1896); Ipatiew u. Grawe, C. *1901*, II, 1201. [3]) Pawlow, A. *188*, 110, 122 (1877).

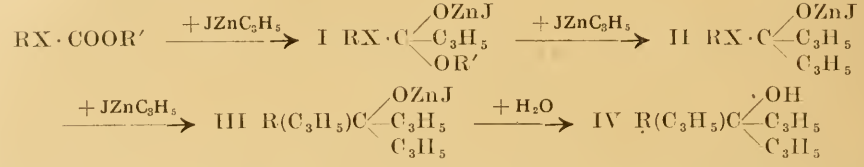
[4]) Vgl. jedoch Grigorowitsch und Pawlow, B. *24*, R. 667 (1891).

[5]) Markownikow, B. *16*, 2284 (1883).

[6]) Gortalow und Saytzew, B. *19*, R. 60 (1886); Sokoloff, B. *21*, R. 55 (1888); Tschebotareff und Saytzew, J. pr. [2], *33*, 193 (1886); Barateff und Saytzew, *34*, 463 (1886); Sokoloff, J. pr. [2], *39*, 430 (1889); Schikoroff und Saytzew, A. *196*, 113 (1879).



3. Eine Reaktion, welche ebenfalls zu tertiären, und zwar ungesättigten Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-5}OH$ führt, beruht auf der Einwirkung von Allyljodid und Zink auf die **Ester der halogenierten Säuren** in ätherischer Lösung[1]). Das Schema der Reaktion, worin R ein zweiwertiges Kohlenwasserstoffradikal, R′ ein einwertiges und X ein Halogenatom bedeutet, ist folgendes:



Als Nebenprodukt kann sich durch Einwirkung von überschüssigem Zink auf das Erzeugnis der Phase (II) und Zersetzen mit Wasser ein *tetraallyliertes Glykol* $(C_3H_5)_2C(OH) - C(OH)(C_3H_5)_2$ bilden. Ein weiteres Nebenprodukt, welches unter Umständen durch Einwirkung der Verbindung (II) auf ein Molekül unveränderten Halogensäureesters in Gegenwart von Zink entsteht, ist der Ester einer *diallylierten Oxysäure* oder eventuell bei der Verseifung des Esters das Lakton der Säure $(C_3H_5)_2C(OH)\cdot R\cdot R\cdot COOR'$ resp. $(C_3H_5)_2C\cdot R\cdot R\cdot COO$

Man gewinnt deshalb als Hauptprodukt bei Anwendung von Chlorkohlensäureester $Cl\cdot COOR$, *Triallylcarbinol* $(C_3H_5)COH$, aus Brom-(und Chlor)-essigsäureester *Allylomethyl-diallylcarbinol* $CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_3H_5)_2$, aus α-Brompropionsäureester *Allylo-äthyl-diallylcarbinol* $CH_3\cdot CH(C_3H_5)\cdot C(OH)(C_3H_5)_2$, und ebenso die homologe Verbindung aus α-Brom-isobuttersäureester.

Zu bemerken ist, daß bei Ersatz des Zinks durch Magnesium die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

Darstellung von Triallylcarbinol. 200 g Chlorkohlensäureester (1 Mol.) und 930 g Allyljodid (3 Mol.) werden in dem doppelten Volumen absolut trockenen Äthers gelöst und von außen mit Eiswasser gekühlt. Das Gemisch wird tropfenweise zu granuliertem Zink gegossen, das vor der Reaktion geglüht und mit trockenem Äther gewaschen war und dem man ein wenig vollkommen trockene Zinkspäne und ein dem Gemisch von Halogenester und Allyljodid gleiches Volumen trockenen Äthers zugegeben hat. Während des Zugießens und nachher noch 7—10 Stunden lang wird mit Eiswasser gekühlt. Man läßt 1—3 Monate stehen, während welcher Zeit das Gemisch häufig geschüttelt wird. Dann wird der Flascheninhalt mit Eiswasser zersetzt, mit Wasserdampf destilliert, das überdestillierte Öl mit alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß 2—3 Stunden lang verseift, abermals mit Wasserdampf destilliert und das abgeschiedene Öl nach dem Trocknen über geschmolzenem Kaliumcarbonat der fraktionierten Destillation unterworfen. Hauptfraktion 191—192°. Ausbeute 40% der theoretischen.

Bei der Reaktion zwischen Zinkmethyl und Chlorkohlensäureester erhält man fast ausschließlich einfachere Spaltungsprodukte der in Reaktion genommenen Substanzen.

d) Oxysäuren. (Vgl. „Carboxylgruppe“ in diesem Bande.) α-Oxysäuren entstehen durch Einwirkung von Zink und Alkyljodiden auf

[1]) Reformatsky, B. *41*, 1083 (1908).

Oxalsäurediäthylester. In die eine Carbonylgruppe werden ein oder zwei Alkyle eingeführt, z. B. mit Zink und Methyljodid.

β-Oxysäuren bilden sich durch Kondensation von **Aldehyden** oder **Ketonen mit *α*-Halogenfettsäureestern** mittels Zink (oder auch Magnesium[1])); z. B. entsteht aus Propionaldehyd $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ und *α*-Brompropionsäureester $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ *α-Methyl-β-äthylhydracrylsäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$.

Verwendet man als Aldehyd den **Formaldehyd,** so gelangt man zu Oxysäuren mit dem Charakter primärer Alkohole.

***α*-Methylhydracrylsäure** $CH_2(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ entsteht durch Kondensation von Trioxymethylen mit *α*-Brompropionsäureäthylester, wenn man vorher eine Lösung von wenig kondensiertem Trioxymethylen in der Weise herstellt, daß man 75 g Trioxymethylen durch Erhitzen depolymerisiert und die sich entwickelnden Dämpfe von Formaldehyd in 200 g gut gekühlten Essigester leitet. Man verwendet 55 g dieser Paste (= 15 g depolymerisiertes Trioxymethylen) 35 g Zink, 55 g Äther und 75 g Brompropionsäureester. Ausbeute 45% der theoretischen[2]).

4. Synthesen mittels organischer Natrium- und Quecksilberverbindungen.

a) Bei der Einwirkung von Natrium reagieren die Alkyl- und Arylhalogenide mit **Säureestern, Säurechloriden und Ketonen** in derselben Weise wie mit komplexen magnesiumorganischen Verbindungen.

Natrium gibt mit einem Gemisch von Isoamylbromid und Benzoësäuremethylester in ätherischer Lösung *Phenyldiisoamylcarbinol* in geringer Ausbeute neben anderen Produkten. Bessere Ausbeute gibt der Äthylester[3]).

$$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 + 2\,C_5H_{11}Br + 4\,Na = 2\,NaBr + C_2H_5 \cdot ONa + C_6H_5 \cdot C(ONa)(C_5H_{11})_2$$
$$C_6H_5 \cdot C(ONa)(C_5H_{11})_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_5H_{11})_2.$$

Mitunter führt die Reaktion zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. — Mit Natrium, Äthyljodid und Benzophenon entsteht *Diphenyläthylcarbinol* $(C_6H_5)_2C(OH)C_2H_5$[4]) in einer Ausbeute von ca. 8% (siehe seine Darstellung unter „Aldehyd- und Ketongruppe" in diesem Bande), mit Natrium, Acetophenon und Isoamyljodid *Phenylisoamylmethylcarbinol* mit 7% Ausbeute. — *Triphenylcarbinol* läßt sich durch Einwirkung von Phenylnatrium auf Benzophenon, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureäthylester oder Benzoësäureester gewinnen[5]).

Die Ausbeuten sind im allgemeinen gering; doch lassen sich mitunter nach dieser Methode Carbinole und als Nebenprodukte ungesättigte Kohlenwasserstoffe gewinnen, die unter Umständen auf dem Wege der Grignardschen Reaktion nicht zugänglich sind[6]).

Daß bei dieser Reaktion eine intermediäre Bildung von Natriumalkylen stattfindet, beweist der Umstand, daß die analogen Reaktionsprodukte wie

[1]) Schischkowski und Reformatzki, C. *1901*. I, 1196; Protopopow und Reformatzki, C. *1901*, II, 30; Blaise, C. *1902*, I, 856.
[2]) Blaise und Hermann, A. ch. [8], *17*, 371 (1909).
[3]) Schorigin, B. *40*, 3115 (1907). [4]) Schorigin, B. *41*, 2712 (1908).
[5]) Acree, Am. *29*, 594ff. (1903). [6]) Vgl. Schorigin, B. *41*, 2715 (1908).

bei den Organomagnesiumverbindungen auch bei der Einwirkung von **Natrium und Quecksilberalkyl,** welche sich zu Natriumalkyl und Quecksilber umsetzen, auf Kohlendioxyd, Ketone, Aldehyde und Kohlensäureester entstehen[1]).

Die Bildung von tertiären Alkoholen durch Anwendung von Ketonen oder Säureestern verläuft glatt und mit ziemlich guter Ausbeute (25 bis 40%). *Diphenyl-äthylcarbinol* $(C_6H_5)_2C(OH)C_2H_5$ entsteht aus Benzophenon, Quecksilberdiäthyl und Natrium, *Phenyldiäthylcarbinol* $C_6H_5C(OH)(C_2H_5)_2$ aus Benzoësäureester, Quecksilberdiäthyl und Natrium. — Bei Verwendung von Aldehyden bilden sich sekundäre Alkohole: *Phenyläthylcarbinol* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ aus Benzaldehyd, Quecksilberdiäthyl und Natrium.

b) Eine hervorragende Reaktionsfähigkeit, die sich ebenfalls zur Gewinnung von Alkoholen ausbeuten läßt, zeigt das **Triphenylmethylnatrium** $(C_6H_5)_3CNa$[2]). Diese Verbindung wird folgendermaßen gewonnen:

Darstellung von Triphenylmethylnatrium. *In einem geeigneten Gefäß (siehe Abbildung, B. 46, 2842 (1913) löst man 10 g Triphenylchlormethan in 500 ccm völlig trockenem Äther; man verdrängt dann die Luft aus dem Gefäß mittels Einleiten von Stickstoff, trägt 200 g Natriumamalgam (2%ig) ein und schmilzt das Gefäß zu. Nach 1—2stündigem Schütteln auf der Maschine ist die Umsetzung vollendet; es hat sich in quantitativer Ausbeute eine Lösung von Triphenylmethylnatrium gebildet: die Lösung ist rotbraun geworden.*

Zu bemerken ist, daß das Triphenylmethylnatrium die größte Neigung besitzt, sein Metall gegen Wasserstoff auszutauschen unter Bildung von Triphenylmethan, welche Eigenschaft die Kondensation mit allen Verbindungen ausschließt, welche labilen Wasserstoff besitzen (z. B. alle Verbindungen, welche in einer Enolform reagieren können).

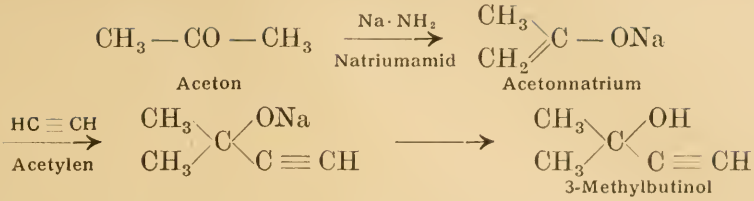
Das Triphenylmethylnatrium liefert:

mit Formaldehyd in guter Ausbeute Triphenyläthanol $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot CH_2OH$,
mit Benzaldehyd Tetraphenyläthanol $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$,
mit Furfurol Triphenylfuryläthanol.

Darstellung von Triphenyläthanol $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot CH_2OH$. Trockener Paraformaldehyd wird in einem Kolben unter Überleiten von Stickstoff erhitzt, die entweichenden Gase durch ein leeres, gekühltes U-Rohr, dann durch ein Chlorcalciumrohr und schließlich durch ein weites Rohr in die ätherische Triphenylmethylnatrium-Lösung geleitet. Unter Ausscheidung geringer Mengen Paraformaldehyd tritt allmählich vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein. Das Reaktionsgemenge wird mit Wasser durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, das bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Er wird aus Ligroïn (Sdp. 70—100°) umkrystallisiert. Weiße Nadeln. Smp. 107°.

c) **Acetonnatrium,** das man durch Einwirkung von Natriumamid auf Aceton in Gegenwart von Äther als schön krystallisierende Verbindung erhält, kondensiert sich leicht mit Kohlenwasserstoffen und ihren Abkömmlingen zu Verbindungen, die an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome die Oxyisopropylgruppe $-C(CH_3)_2 \cdot OH$, besitzen, z. B. durch Einwirkung von Acetylen erhält man das *3-Methylbutinol* $(CH_3)_2 = C(OH)—C \equiv CH$, eines der wichtigen Ausgangsmaterialien für die Darstellung des *Isoprens* $CH_2 = C(CH_3) — CH = CH_2$, der Grundsubstanz des natürlichen Kautschuks[3]).

[1]) Schorigin, B. *41*, 2718 (1908).
[2]) Schlenk und Ochs, B. *49*, 608 (1916).
[3]) Bayer, D. R. P. 280226, 285770, 286920, 288271; Frdl. *12*, 51ff. — H. Scheibler und A. Fischer, Ber. *55*, 2909 (1922).



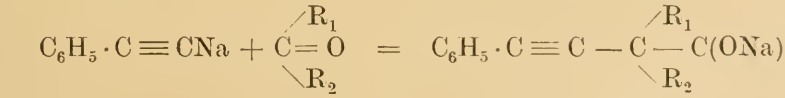
Die Reaktion läßt sich auch mit Homologen des Acetonnatriums verwirklichen.

Acetonnatrium bildet mit Aceton *Triacetonalkohol* $[(CH_3)_2 \cdot C(OH)]_2 = CH \cdot CO \cdot CH_3$.

Darstellung von 3-Methylbutinol. In einen mit Rührwerk und Gaszuleitungsrohr versehenen 1 l-Rundkolben werden 40 g (1 Mol) unter Äther feingepulvertes Natriumamid gebracht und mit ½ l trockenem Äther überschichtet. Unter Eiskühlung sättigt man den Äther mit Acetylen, indem man dieses in stetigem langsamem Strome einleitet. Vorher passiert das Gas mehrere Waschflaschen, die der Reihe nach mit Chlorkalk, salpetersaurer Kupfernitratlösung, konz. Schwefelsäure und Natronkalk beschickt sind. Die letzte Waschflasche ist mit einem Hahntrichter versehen und wird erst dann mit 58 g reinem (über die Natriumbisulfit-Verbindung gereinigtem) Aceton beschickt, wenn der Äther mit Acetylen gesättigt ist. Durch ein Wasserbad erwärmt man das Aceton auf 30—40°, wodurch es mittels des Acetylenstromes langsam in den Reaktionskolben übergeführt wird und hier in dem Maße wie es in Aceton-Natrium übergeht, auch sofort mit dem Acetylen reagiert. Reaktionsdauer 4—5 Stunden.

Das Reaktionsgemisch wird nun unter kräftigem Rühren in kalte, verdünnte Essigsäure in geringem Überschuß eingegossen, wodurch sich die Natriumverbindung des Methylbutinols in stürmischer Reaktion zersetzt. Man trennt die Ätherschicht ab, übersättigt die wässerige Schicht mit Kaliumcarbonat, äthert aus, schüttelt die vereinigten Ätherlösungen mehrmals mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung und trocknet über Chlorcalcium. Der Äther wird abgedampft und der ölige Rückstand bei gewöhnlichem Druck in zwei Fraktionen getrennt: I. Fraktion 40—95° ca. 19.5 g, II. Fraktion 95—110° 39,8 g, Rückstand 6,1 g. — Das Methylbutinol ist in der zweiten Fraktion enthalten. Durch weiteres Fraktionieren kann es gereinigt werden; sein Siedepunkt beträgt 103—104°. Von dem als Nebenprodukt auftretenden *Mesityloxyd* (Siedepunkt 129,5—130°) läßt es sich über die Silberverbindung trennen, welche das Methylbutinol in seiner Eigenschaft als Acetylenderivat einzugehen vermag. Zu diesem Zwecke wird die Fraktion in wässeriger Lösung mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, die sich ausscheidende schwer lösliche Silberverbindung isoliert, mit verdünnter Salzsäure zerlegt und nach dem Abtrennen des Silberchlorids weiter gereinigt.

d) Phenylacetylennatrium $C_6H_5 \cdot C \equiv CNa$[1]) gibt mit Ketonen (Acetophenon, Benzophenon) tertiäre Alkohole der Acetylenreihe



mit Aldehyden ebenso primäre (Formaldehyd) resp. sekundäre Alkohole.

C. Einführung durch Additions- und Kondensationsreaktionen.

1. Additionsreaktionen mit ungesättigten Verbindungen.

(Vgl. auch das Kapitel „Doppelte und dreifache Bindung". 2. Bd., S. 763 ff.)

a) Addition von Wasser an Doppelbindungen. Vgl. Bd. 2 S. 771. Ungesättigte Verbindungen mit einer Doppelbindung lassen sich durch Oxy-

[1]) Nef, A. *308*, 264 (1899).

dation in Dioxyverbindungen umwandeln (vgl. Kap. Oxydation, Bd. 2 S. 106) oder auch auf dem Umwege über die Halogenadditionsprodukte (vgl. Bd. 2 S. 763, 768). Durch Addition der Elemente des Wassers, sei es auf direktem Wege oder durch vorhergehende Addition der Bestandteile von Säuren und Verseifen der entstandenen Ester gelingt es eine einzige Hydroxylgruppe einzuführen.

Die **direkte Anlagerung der Bestandteile des Wassers** vollzieht sich leicht bei ungesättigten Carbonsäuren. *Hydracrylsäure* entsteht aus Acrylsäure beim Erhitzen mit Kalilauge auf 100°.

$$CH_2 : CH \cdot COOH \rightarrow CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Wasser allein vermag bei 170° Fumarsäure in *Äpfelsäure* zu verwandeln.

$$COOH \cdot CH : CH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Mehrere Alkylene (z. B. Heptylen, Isobutylen) gehen unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure in einwertige Alkohole über[1]).

In der Regel führt man jedoch die Wasseraddition nicht direkt aus, sondern nimmt zunächst die **Addition von Schwefelsäure** vor, welche sich in Form der beiden Reste — H und — $O \cdot SO_3H$ an die Doppelbindung anlagert. Es entsteht ein saurer Ester der Schwefelsäure, der durch kochendes Wasser in Alkohol und Schwefelsäure spaltbar ist. Der Rest $\cdot O \cdot SO_3H$ lagert sich bei dieser Reaktion meist an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom an, weshalb in der Regel auf diesem Wege über die sauren Schwefelsäureester nur sekundäre und tertiäre Alkohole entstehen können.

$$\underset{\text{Isobutylen}}{CH_2 : C(CH_3)_2} \rightarrow CH_3 \cdot C(CH_3)_2OSO_3H \rightarrow \underset{\text{Trimethylcarbinol}}{CH_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2}.$$

Ausführung der Reaktion: Man läßt das betreffende Alkylen von konzentrierter (mitunter auch einer etwas verdünnteren) Schwefelsäure absorbieren, man verdünnt dann mit Wasser und destilliert.

Darstellung von Trimethylcarbinol[2]). 250 g käuflicher Isobutylalkohol und ein erkaltetes Gemisch von 110 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser werden vereinigt und hierauf in einem mit Kühler versehenen Kolben gelinde erhitzt. Das entweichende Isobutylen wird in zwei Waschflaschen mit Natronlauge von Schwefeldioxyd befreit und hierauf in einem Zylinder mit gebranntem Marmor getrocknet. In einer durch Kältemischung auf —20° gekühlten Kühlschlange wird es verdichtet und hierauf in Einschmelzröhren, die mit fester Kohlensäure und Äther gekühlt sind, aufgefangen. Sdp. des Isobutylens —6°. — Zu dem in den Röhren gesammelten Isobutylen gibt man sein doppeltes Volumen einer Schwefelsäure, die durch Mischen von 100 ccm konz. Schwefelsäure mit 180 ccm Wasser bereitet wurde und schmilzt die Röhren zu. Beim Schütteln bei Zimmertemperatur verschwindet der auf der Säure schwimmende Kohlenwasserstoff allmählich innerhalb 2 Tagen unter Kontraktion des Flüssigkeitsvolumens und Zähflüssigwerden der entstandenen Lösung. Der Röhreninhalt wird hierauf mit Soda neutralisiert, dann destilliert, das Trimethylcarbinol mittels Kaliumcarbonat abgeschieden, mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat entwässert und fraktioniert. Sdp. 83°. Schmp. 25°.

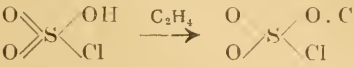
Für die **Gewinnung von Äthylalkohol** aus dem Äthylen der Koksofengase oder aus Leuchtgas wurde u. a. vorgeschlagen, das Äthylen bei 60—80° von Schwefelsäure bei Gegenwart von Kieselerde absorbieren zu lassen. Bei der nachfolgenden Destillation der Schwefelsäure werden bis 15% Alkohol (verunreinigt durch Diäthylendisulfid) erhalten[3]).

[1]) Butlerow, A. *180*, 245 (1875).

[2]) Butlerow, A. *180*, 246 (1875); Erdmann, Anleitung zur Darst. org.-chem. Präparate, Stuttgart 1894, S. 99.

[3]) E. Bury, J. Ind. *39*, 94 (1920); *40*, 86 (1921).

Statt von Schwefelsäure läßt sich Äthylen auch von **Chlorsulfonsäure** und zwar schon in der Kälte und ohne Katalysatoren absorbieren unter Bildung von Chlorsulfonsäureäthylester



Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht Alkohol, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure neben wenig Äthylchlorid[1]).

In einigen Fällen, namentlich bei höhermolekularen Alkylenen, verläuft aber neben dieser Additionsreaktion eine Polymerisation, weshalb man dann eine verdünntere Schwefelsäure (2 : 1) verwendet. Die kondensierende Wirkung macht sich bei einigen Alkylenen sogar unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure geltend (z. B. bei Tetramethyläthylen). Durch Verwendung von organischen Säuren, z. B. einer 5—10%igen wäßrigen Lösung von **Oxalsäure** statt Schwefelsäure gelingt es, die Polymerisation zu umgehen[2]).

Dimethyläthylcarbinol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$ entsteht aus Amylen (Trimethyläthylen) $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$, das man durch Wasserabspaltung aus Fuselöl gewinnt, indem man es der Einwirkung von 5—10%iger wäßriger Oxalsäure unterwirft. Bei 100° ist innerhalb weniger Tage die Wasseraddition vor sich gegangen.

Man ist in einigen Fällen auch zur Gewinnung von Essigsäureestern gelangt, indem man Alkylene mit wasserfreier **Essigsäure** auf 300° erhitzte; es lagern sich an die Doppelbindung die Reste — H und — $OCOCH_3$ an. Die Verseifung führt zu einem Alkohol.

In der Reihe der alicyclischen Verbindungen gelingt die Anlagerung von Wasser an ungesättigte Kohlenwasserstoffe bisweilen beim Stehen oder durch Kochen mit verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure. Pinen $C_{10}H_{16}$ addiert 3 Mol. Wasser unter Bildung von *Terpinhydrat* $C_{10}H_{19}(OH)_3$, das durch Entzug von 1 Mol. Wasser *Terpin* $C_{10}H_{18}(OH)_2$ bildet. Aber auch hier lassen sich in vielen Fällen zuerst organische Säuren, wie Essigsäure, Benzoësäure, Oxalsäure addieren, indem man die ungesättigten Verbindungen damit bei Gegenwart von Schwefelsäure erhitzt. Die entstandenen Ester werden zu den Alkoholen verseift. Über die Gewinnung von *Borneol* aus Pinen siehe Bd. 2 S. 773[3]).

b) Addition von unterchloriger Säure an Doppelbindungen. Vgl. Bd. 2 S. 778. In ungesättigte Verbindungen läßt sich die Hydroxylgruppe neben Chlor einführen, indem man sie mit unterchloriger Säure behandelt. Das Chloratom lagert sich meist dem wasserstoffärmeren der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome an; doch scheint diese Regel nicht allgemein gültig zu sein. Es geben z. B.:

$$\underset{\text{Isubutylen}}{(CH_3)_2\cdot C:CH_2} \rightarrow (CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CH_2Cl,$$

$$\underset{\alpha\text{-Butylen}}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2} \rightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl\ ^4).$$

Allylchlorid $CH_2:CH\cdot CH_2Cl$ gibt *α,β-Dichlorpropylalkohol* und *α,α-Dichlorisopropylalkohol*; aus Akrylsäure entsteht sowohl *α-* wie *β-Chlormilchsäure*; Krotonsäure gibt *β,α-Chloroxybuttersäure*; Zimtsäure liefert die *Phenyl-α-Chlormilchsäure* $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot COOH$.

---

[1]) W. Traube, D. R. P. 342898; vgl. Müller, B. *6*, 228 (1873).

[2]) Wischnegradsky, A. *190*, 328 (1878); Miklaschewsky, B. *24*, R. 269 (1891).

[3]) Béhal, Desgrez, C. r. *114*, 676 (1892); C. *1892*, I, 698. Vgl. a. J. Houben. B. *39*, 1700 (1906).

[4]) A. Michael und L. Leighton, B. *39*, 2157 (1906); L. Henry, C. *1906*, II, 1550.

Ausführung der Reaktion. Man bringt die ungesättigte Verbindung im Dunkeln mit einer Lösung von unterchloriger Säure zusammen, die man durch Einleiten von Chlor in 1 Vol. Quecksilberoxyd und 5 Vol. Eiswasser gewinnt[1]), oder man verwendet eine mit Chlor gesättigte Sodalösung für die Reaktion. — Ein Überschuß an unterchloriger Säure läßt sich durch Zusatz von Natriumbisulfit entfernen. Man kann auch zweckmäßig aus einer berechneten Menge Chlorkalklösung die unterchlorige Säure durch Zusatz von überschüssiger Borsäure in Freiheit setzen, dann mit der organischen Substanz mischen, einige Stunden im Dunkeln schütteln und schließlich mit Äther extrahieren[2]).

2. Additionsreaktionen mit Alkylenoxyden.

Äther können durch einige energische Reagenzien unter Bildung von Alkoholen gespalten werden (vgl. das folgende Kapitel „Die Alkoxyl- usw.- Gruppe"); doch ist dies Verfahren kein geeignetes zur Gewinnung hydroxylhaltiger Verbindungen.

a) Viel reaktionsfähiger sind die Alkylenoxyde (innere Äther der Glykole), z. B. das Äthylenoxyd $\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$; sie zeichnen sich aus durch ihre Neigung zu Additionen. Die Reaktionsfähigkeit ist abhängig von der im Ringe herrschenden Spannung, also besonders groß bei dreigliedrigen Ringen und hier namentlich dann, wenn das Sauerstoffatom an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, wie im Isobutylenoxyd $\begin{matrix}(CH_3)_2C-\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$. Die Ringe des Propylenoxyds, Tetramethylenoxyds usw. zeigen schon größere Resistenz.

Darstellung von Äthylenoxyd $\overline{CH_2\cdot O\cdot CH_2}$ aus Chloräthylessigester[3]). 100 g Äthylenbromid und 105 g getrocknetes Kaliumacetat werden mit 210 g 80%igem Alkohol 15 Stunden in einem mit Rückfluß versehenen Kolben auf 80—100° erwärmt. Nach beendeter Reaktion filtriert man von Bromkalium ab, destilliert das Filtrat anfangs auf einem Wasserbade, später auf einem Ölbade ab. Das bei 170—180° übergehende Destillat (Monoacetin) wird innerhalb 2 Stunden vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigt. Man destilliert und verwendet den bei 110—150° übergehenden Chloräthylessigester für die Weiterverarbeitung auf Äthylenoxyd.

Zu diesem Zwecke läßt man das Produkt auf ein im Kolben befindliches, von außen gekühltes Gemisch von grob gepulvertem Ätzkali und Quarzsand einfließen. Das entweichende Äthylenoxyd-Gas wird zum Trocknen durch ein mit frisch geglühtem Natronkalk beschicktes Rohr geleitet und schließlich in einer gut gekühlten Vorlage verdichtet. Sdp. 12,5°.

Die Aufsprengung des Ringes kann beim Äthylenoxyd selbst mit einer großen Anzahl von Reagenzien bewirkt werden, die zu den verschiedenartigsten Alkoholderivaten führen, so mit nascierendem Wasserstoff, mit Wasser, Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff, Ammoniak, Alkohol, Glykol, Natriumbisulfit. Alle diese Umsetzungen sind im folgenden Kapitel „Äther, Oxyde, Acetale" besprochen.

b) Unter den hydroaromatischen Verbindungen zeigt Naphthylenoxyd $C_6H_{10}>O$ ebenfalls die genannten Reaktionen; mit Wasser verbindet es sich zu *β-Naphtylenglykol* $C_6H_{10}(OH)_2$; mit Bisulfit zu *Cyclohexanolsulfonsäure* $C_6H_{10}(OH)SO_3H$; mit Ammoniak zu *o-Aminocyclohexanol* $C_6H_{10}|1\cdot 2|(NH_2)(OH)$[4]).

[1]) Reformatzki, J. pr. *40*, 396 (1889).
[2]) Lauch, B. *18*, 2287 (1885); Einhorn und Lauch, B. *19*, 54 (1886).
[3]) Demole, A. *173*, 125 (1874); Roithner, M. *15*, 665 (1894).
[4]) L. Brunel, C. *1903*, 711; II, 665.

Die größte Analogie im Verhalten gegen eine Anzahl der genannten Reagenzien findet man wieder beim Tetrahydronaphthylenoxyd[1]) $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ |\\ CH_2\cdot CH\end{matrix}\end{>}O$, das mit Chlor- und Bromwasserstoff Chlor- und Bromhydrine bildet, mit Wasser ein Glykol mit organischen Basen, wie Dimethylamin, alicyclische Alkine. — Ähnliches Verhalten zeigt auch das Diketotetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO-CH\\ |\\ CO-CH\end{matrix}\end{>}O$[2]).

Im Unterschied zu den genannten Abkömmlingen des Äthylenoxyds ist das Diphenylenoxyd $(C_6H_4)_2>O$ außerordentlich viel beständiger; es läßt sich erst beim Schmelzen mit Kali zum Teil in das *o*$_2$-*Dioxybiphenyl* $HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$ aufspalten[3]).

c) Endlich ist zu bemerken, daß durch Wasseraddition an ungesättigte cyclische Oxyde statt der Alkohole durch Umlagerung Aldehyde oder Ketone entstehen, falls die den Sauerstoff verknüpfenden Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind. *α*-Methylfuran $\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\ |\\ CH=CH\end{matrix}\!\!>O$ gibt bei der Spaltung mit Salzsäure *Lävulinaldehyd* $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$[4]) statt $CH_3\cdot CH(OH):CH\cdot CH:CH(OH)$. — Aus dem gleichen Grunde führt die Spaltung des Cumarons $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH:CH\cdot O\\ |\end{matrix}$ mittels alkoholischen Kalis zunächst zu *o-Oxyhydrozimtaldehyd* $C_6H_4(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ (nicht dem ungesättigten Alkohol), welcher jedoch der weiteren Reaktion von Cannizzaro unterliegt und *o-Oxyphenyl-äthyl-alkohol* $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ neben *o-Oxyphenylessigsäure* $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot COOH$ bildet[5]).

3. Kondensationsreaktionen mit Alkoholen.

a) Kondensation der Alkohole unter sich. Unter gewissen Bedingungen vermögen die Natrium- und Baryumalkoholate namentlich höhermolekularer Carbinole derart auf die gleichnamigen Alkohole einzuwirken, daß dabei unter Wasser- resp. Metallhydrataustritt zwischen verschiedenen Molekülen einwertige Alkohole von höherem (zwei- und dreifachem) Kohlenstoffatomgehalt entstehen[6]) (vgl. Bd. 2 S. 671).

2 Mol. Isobutylcarbinol vereinigen sich so zu einem *Dezylalkohol*, dem *Isopropyl-isoamyl-äthylalkohol*

$$2\ \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2OH \;=\; \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH\cdot CH_2OH \quad \begin{matrix}CH_3\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH<\\ CH_3\end{matrix}$$

[1]) Bamberger und Lodter, B. *26*, 1836 (1893).
[2]) Zincke, B. *25*, 3602 (1892).
[3]) Krämer und Weißgerber, B. *34*, 1665 (1901).
[4]) Harries, B. *31*, 41 (1898).
[5]) Stoermer und Kahlert, B. *34*, 1806 (1901).
[6]) Guerbet, C. r. *135*, 172; C. *1902*, II, 567; A. ch. [7], *27*, 67; C. *1902*, II, 887; C. r. *149*, 129; C. *1909*, II, 684.

b) Kondensation der Alkohole mit Phenolen. Die Einführung von Seitenketten in Phenole gelingt in manchen Fällen durch Kondensation derselben mit Alkoholen unter Wasseraustritt unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, siehe Bd. 2 S. 672.

Darstellung von Isobutylphenol. 100 g Phenol, in 80 g Isobutylalkohol gelöst, werden mit 240 g geschmolzenem Zinkchlorid am Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion gibt man Wasser und wenig Salzsäure zu, trennt durch einen Scheidetrichter und rektifiziert. Bei 220° geht unverändertes Phenol, zwischen 220 bis 250° Isobutylphenol über. Ausbeute 105 g[1]).

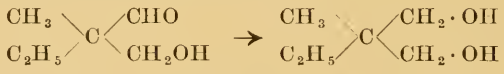
4. Kondensationsreaktionen der Aldehyde.

a) Kondensation der Aldehyde untereinander. 1. In der aliphatischen Reihe treten 2 Mol. Aldehyde unter Verknüpfung des Carbonylkohlenstoffatoms des einen Moleküls mit dem der Carbonylgruppe des zweiten Moleküls benachbarten Kohlenstoffatom zusammen (*Aldolkondensation*[2])). Vgl. Bd. 2 S. 466.

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = \underset{\text{Acetaldol}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO}.$$

Die hier verwendeten Kondensationsmittel sind **Ätzkali, Alkalicarbonat, Cyankalium**[3]), **Natriumsulfit**[4]). Bei Verwendung von Alkali als Kondensationsmittel kann dieses das gebildete Aldol mitunter im Sinne der „Cannizaroschen Reaktion" weiterverwandeln,

z. B. kann so das aus Methyläthylacetaldehyd und Formaldehyd gebildete Aldol in ein β-Glykol (nebst Carbonsäure) übergehen[5]).



Um solche Umwandlungen oder auch Wasserabspaltung zu vermeiden, wurde empfohlen, das Kondensationsmittel in konzentrierter wässeriger Lösung auf die ätherische Lösung des Aldehyds unter kräftigem Schütteln zur Einwirkung zu bringen, wodurch bewirkt werden soll, daß sowohl der Aldehyd, als auch das gebildete Aldol nur kurze Zeit mit dem wässerigen Kondensationsmittel in Berührung ist[6]).

Verwendet man als Kondensationsmittel **Magnesiumamalgam**, das man in Benzollösung auf Acetaldehyd einwirken läßt, so wirkt dieses gleich reduzierend auf den entstandenen Aldehyd; es entsteht *Butandiol*-(1,3) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$[7]).

2. In der aromatischen Reihe führt die Kondensation von 2 Mol. Aldehyden zu *Oxyketonen* (*Benzoinkondensation*), vgl. Bd. 2 S. 467.

---

[1]) Liebmann, B. *14*, 1842 (1881); Merck, D. R. P. 78882; Winther, I, 214.

[2]) Wurtz, C. r. *74*, 1361 (1872); Lieben, M. *22*, 289 (1901); Nef, A. *318*, 160 (1901); Rosinger, M. *22*, 545 (1901); A. *322*, 131 (1902); Neustädter, M. *27*, 879 (1906); A. *351*, 294 (1907); Mc. Leod, Am. *37*, 20 (1907).

[3]) L. Kohn, M. *19*, 519 (1898); Claisen, A. *306*, 322 (1899).

[4]) Grignard, Reif, Bl. [4], *1*, 114 (1907).

[5]) Neustädter, A. *351*, 305 (1907).

[6]) Grignard, Abelmann, Bl. [4], *7*, 638 (1910).

[7]) Vgl. Meunier, C. r. *134*, 472 (1902); Tischtschenko und Grigorjew, C. *1906*, II, 1555; Tischtschenko und Woronkow, C. *1906*, II, 1556; Kling und Roy, C. r. *144*, 1111 (1907); Bl. [4], *1*, 696 (1907).

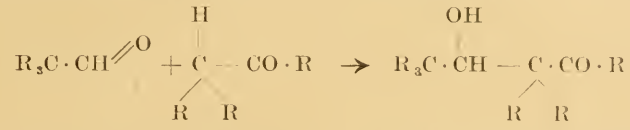
Über **Darstellung von Benzoin** siehe Bd. 2 S. 467.

Der Aldolkondensation sind auch die Nitrobenzaldehyde mit Acetaldehyd zugänglich und zwar unter dem Einfluß sehr verdünnter (2%iger) Natronlauge

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = \underset{\text{Nitrophenylmilchsäurealdehyd}}{NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO}.$$

Die entstehenden Nitrophenylmilchsäurealdehyde verbinden sich mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd additionell[1]).

b) Kondensation von Aldehyden mit Ketonen. Ein Mol. Aldehyd kondensiert sich mit einem Mol. Keton zu *Oxyketonen*[2]).



Z. B. entsteht aus Acetaldehyd und Aceton *Acetoisopropylalkohol* $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$; gleicherweise kondensiert sich Chloral mit Aceton in Gegenwart von Eisessig bei 100°. Über weitere derartige Kondensationen siehe Bd. 2 S. 693.

c) Kondensation von Aldehyden mit Chloroform. Benzaldehyd kondensiert sich mit Chloroform zu *Trichlormethylphenylcarbinol* $CCl_3 — CH(OH) — C_6H_5$; ebenso reagiert Bromoform. Kochen mit Kaliumcarbonat spaltet wieder in die Ausgangskomponenten[3]).

d) Kondensation zwischen Formaldehyd und Aldehyden oder Ketonen. Ein sehr weitgehendes Kondensationsvermögen besitzt namentlich Formaldehyd mit anderen Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluß von **Kalk und Wasser.** Dabei kommt auch die starke Reduktionswirkung des Formaldehyds zur Geltung[4]).

Er bildet mit Acetaldehyd z. B. einen vierwertigen Alkohol *Pentaerythrit* $C(CH_2 \cdot OH)_4$; mit Aceton einen siebenwertigen $(HO \cdot CH_2)_3C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_2OH)_3$.

Darstellung von Pentaerythrit $C(CH_2 \cdot OH)_4$[5]). 194 g Formaldehyd (100%ig) resp. eine entsprechende Lösung, 60 g Acetaldehyd und eine 160 g Kalkhydrat entsprechende Menge Kalkmilch werden im 10 l-Kolben mit Wasser auf das Volumen 9 l gebracht. Nach 1—2 Monaten wird die vom abgesetzten Kalk getrennte Flüssigkeit mit Oxalsäure (es sind ca. 133 g erforderlich) von gelöstem Kalk befreit und im Wasserbade eingedampft. Der Syrup krystallisiert bald. Die Krystalle werden auf Ton getrocknet. Ausbeute 115 g. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert erhält man das Produkt weiß vom Schmp. 253°.

e) Kondensation zwischen Formaldehyd und aliphatischen Aminen[6]). Formaldehyd kondensiert sich mit einigen aliphatischen Aminen zu *Methylolalkylaminen*,

z. B. mit Methylamin zu Methylolmethylamin $HOCH_2 \cdot NH \cdot CH_3$,

mit Dimethylamin zu Methyloldimethylamin $HO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$.

---

[1]) Göhring, B. *18*, 719 (1885).

[2]) Königs und Wagstaffe, B. *26*, 554 (1893); Wislicenus, Kircheisen und Sattler, B. *26*, 908 (1893).

[3]) Jovicz, C. *1897*, I, 1014; vgl. Savarian, C. *1908*, I. 1388.

[4]) Tollens und Wigand, A. *265*, 316 (1891); Tollens, A. *276*, 82 (1893); Apel und Tollens, A. *289*, 36, 46 (1896); van Marle und Tollens, B. *36*, 1341 (1903); Mc. Leod, Am. *37*, 26, 37 (1907). [5]) Tollens u. Wigand, A. *265*, 319 (1891).

[6]) Henry, B. *26*, Ref. 934 (1893); *28*, Ref. 851, 924 (1895); Kolotow, B. *26*, Ref. 611 (1893).

f) Kondensation zwischen Formaldehyd und Säureamiden[1]. Halogensubstituierte Säureamide reagieren mit Formaldehyd unter Bildung von *Methylolchloracetamiden*; hingegen gelingt es nicht solche Methylderivate aus einfachen aliphatischen Säureamiden, wie Acetamid, zu gewinnen.

$$CH_2Cl \cdot CONH_2 + H \cdot CHO \rightarrow CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$$
$$CCl_3 \cdot CONH_2 + H \cdot CHO \rightarrow CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$$

g) Kondensation zwischen Formaldehyd und Phenolen. Vgl. auch Bd. 2 S. 672.

1. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole in Gegenwart von alkalischen oder neutralen Kondensationsmitteln (verdünnte **Kalilauge, Natronlauge; Oxyde des Calciums, Bariums, Bleis, Zinks; Natrium-, Kaliumcarbonat**) gelingt es, in Ortho- oder Parastellung zum Phenolhydroxyl die primäre Alkoholgruppe $\cdot CH_2OH$ einzuführen: *Lederer-Manassesche Synthese*[2]).

$$CH_2O + C_6H_5 \cdot OH = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$$

Starke Alkalien, wie Natronlauge, begünstigen die Bildung von Paraverbindungen[3]); als Nebenprodukte können Dioxydiphenylmethanderivate entstehen, namentlich mit kräftigeren Kondensationsmitteln. — Auch *Dialkohole* lassen sich nach dieser Methode gewinnen.

o,o-Dimethylol-p-Kresol $\overset{1}{OH} \cdot C_6H_2 \cdot \overset{4}{CH_3}(\overset{2,6}{CH_2OH})_2$ entsteht in vorzüglicher Ausbeute, wenn man die alkalische Lösung des p-Kresols mit reichlich 2 Mol.-Gew. Formaldehyd versetzt, das Gemisch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt, den Alkohol durch Kohlendioxyd oder verdünnte Essigsäure ausfällt und schließlich aus Essigester umkrystallisiert[4]).

Die Darstellung von o- und p-Oxybenzylalkohol aus Phenol und Formaldehyd ist in Band II S. 672 beschrieben. Über die Darstellung von m-Oxybenzylalkohol durch Reduktion von m-Oxybenzoesäure siehe Band II S. 245.

2. Damit ist die Reaktion verwandt, welche von Oxybenzoësäuren zu *Oxymethyl-Oxybenzoësäuren* führt, indem man auf die Oxybenzoësäuren ein Gemisch von Formaldehyd mit **starken Halogenwasserstoffsäuren** einwirken läßt und das zunächst entstehende Halogenprodukt mit Wasser zersetzt[5]).

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \rightarrow HO \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} CH_2Cl \\ COOH \end{matrix} \rightarrow HO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2OH \\ COOH \end{matrix}$$

Auch Phenole mit anderen negativen Substituenten, wie NO_2, Cl, CHO, sind dieser Reaktion zugänglich[6]).

Darstellung von Oxymethyl-o-nitrophenol $HO \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_2OH$. Ein Gemisch von 200 g o-Nitrophenol, 500 g 40%igem Formaldehyd und 1 kg höchst konzentrierter Salzsäure wird sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das gebildete braune Öl wird nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser übergossen und im Dampfstrom von o-Nitrophenol befreit. Aus der zurückbleibenden wäßrigen Flüssigkeit krystallisiert das Oxymethyl-o-nitrophenol aus.

---

[1]) Einhorn, D. R. P. 162395; Winther, I, 117.

[2]) Manasse, B. *27*, 2409 (1894); Lederer, J. pr. [2], *50*, 223 (1894); Baeyer u. Co., D. R. P. 85588; Winther, I, 179.

[3]) K. Auwers, B. *40*, 2525 (1907). [4]) K. Auwers, B. *40*, 2532 (1907).

[5]) Baeyer u. Co., D. R. P. 113512; C. *1900*, II, 796; D. R. P. 136680; Winther, I, 180; Bayer, D. R. P. 132475, 136680, Frdl. *6*, 142; vgl. auch D. R. P. 113723, 114191, 120374. [6]) Stoermer und Behn, B. *34*, 2455 (1901).

3. Phenolalkohole sind ferner auch aus Phenolen beim Behandeln mit Methylenchlorid in geringer Ausbeute zu erhalten. *o-Oxybenzylalkohol*, Saligenin, entsteht z. B. beim Erhitzen von Phenol mit Methylenchlorid und Natronlauge auf 100°[1]).

h) Kondensation zwischen Formaldehyd und tertiären Basen der Benzolreihe[2]). Mit Hilfe überschüssigen Formaldehyds läßt sich in tertiäre aromatische Amine die Gruppe $\cdot CH_2OH$ einführen und zwar in Para-Stellung zum Stickstoff und wenn diese besetzt ist, in Ortho-Stellung.

Darstellung von 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol. 1 Gewichtsteil Dimethyl-p-toluidin wird mit 1 Gewichtsteil konzentrierter Salzsäure und 3 Gewichtsteilen 40%iger Formaldehydlösung 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht wiederholt mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert im Vakuum. Man erhält bis 100° das unverbrauchte Dimethyltoluidin (ca. die Hälfte des angewandten) bis 128° ein Gemisch der Ausgangsbase mit dem Aminoalkohol und von da an bis gegen 150° (14 mm), das bereits ziemlich reine Kondensationsprodukt (ca. 40%). Das bis 128° Übergegangene wird zweckmäßig noch einmal der Behandlung mit Formaldehyd unterworfen und der rohe Alkohol (Gesamtmenge ca. 60% der Theorie) fraktioniert. Sdp. 135—136° unter 10 mm Druck.

Bei den meisten tertiären Basen ist jedoch die Ausbeute an Alkohol eine recht geringe; am leichtesten reagieren unter Bildung von Alkohol Dimethylaniline mit paraständigen Substituenten.

Mit nur ½ Mol. Formaldehyd bilden sich fast quantitativ Diphenylmethan-Derivate.

i) Kondensation zwischen Aldehyden und Pyridinen. Alkylderivate des Pyridins und hydrierter Pyridine liefern durch Aldolkondensation namentlich mit Formaldehyd, aber auch mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Chloral *Pyridylalkohole*. Die Pyridinbasen werden mit dem betreffenden Aldehyd und etwas Wasser im Rohr auf 130—150° erhitzt. So entsteht aus *α*-Picolin beim Erhitzen mit Formaldehyd *Methylol-α-picolin* $(C_5H_4N)\,\alpha\text{-}CH_2\cdot CH_2OH$ neben *Dimethylol-α-picolin* $(C_5H_4N)\,\alpha\text{-}CH(CH_2\cdot OH)_2$[3]). Mit Acetaldehyd liefert Picolin *Äthylol-α-picolin* $(C_5H_4N)\,\alpha\text{-}CH_2 - CH\langle^{OH}_{CH_3}$. mit Benzaldehyd *Benzylol-α-picolin* $(C_5H_4N)\,\alpha\text{-}CH_2\cdot CH\langle^{OH}_{C_6H_5}$, mit Chloral *Trichloräthylol-α-picolin* $(C_5H_4N)\,\alpha\text{-}CH_2\cdot CH\langle^{OH}_{CCl_3}$.

k) Kondensation zwischen Aldehyden und Benzolderivaten. 1. Aromatische Aldehyde kondensieren sich mit Benzolderivaten in der Regel unter Wasseraustritt zu Triphenylmethanabkömmlingen. Beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen und mit nicht zu stark wirkenden Kondensationsmitteln tritt in einigen Fällen ein Molekül des Aldehyds mit nur einem Molekül Phenol oder aromatischem Amin ohne Wasseraustritt zusammen; es entsteht durch Aldolkondensation ein *Derivat des Diphenylcarbinols*. Es ist dies

[1]) Greene, Am. *2*, 19 (1885); B. *13*, 135 (1880).

[2]) v. Braun, Kruber und Aust, B. *45*, 2977 (1912); B. *46*, 3056, 3460 (1913); Cassella, D. R. P. 268486, Frdl. *11*, 195.

[3]) Ladenburg, B. *22*, 2583 (1889); Matzdorff, B. *23*, 2709 (1890); Bach, B. *34*, 2223 (1901); Königs und Happe, B. *35*, 1343 (1902); B. *36*, 2904 (1903); Lipp und Richard, B. *37*, 737 (1904); Lipp und Widmann, B. *38*, 2276, 2471 (1905); Lipp und Zirngibl, B. *39*, 1045 (1906).

der Fall beim Erwärmen der Kompenenten mit einem Überschuß von Mineralsäuren[1]).

Dimethylamidobenzhydrol entsteht durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit der 20fachen Menge konzentrierter Salzsäure während 50 Stunden auf dem Wasserbade.

$$C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2.$$

Unter Verwendung einer Schwefelsäure von 60—66° Bé ist es gelungen, auch gleiche Moleküle von aromatischen Aldehyden und aromatischen Oxycarbonsäuren zu *Carboxydiarylhydrolen* zu kondensieren, während sonst nur die Kondensation zu Triarylmethanen bekannt war[2]).

Eine analoge Wirkung wird bei der Kondensation von aromatischen Aldehyden mit den Salzen primärer aromatischer Amine in Gegenwart von Alkohol erzielt[3]).

2. Auch aliphatische Aldehyde können sich bisweilen mit aromatischen Aminen zu Alkoholen vereinigen[4]). *p-Dimethylaminophenyl-trichloräthylalkohol* $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ entsteht aus Chloral und Dimethylanilin.

l) Weitere Kondensationen der Aldehyde. 1. Fettaldehyde vereinigen sich mit Nitromethan und allgemein Nitroparaffinen unter der Einwirkung von Kaliumcarbonat zu *Nitroalkoholen*. Vgl. Bd. 2 S. 671. Die verschiedenen Arten von Nitrokohlenwasserstoffen können sich mit so vielen Molekülen Aldehyd vereinigen als Wasserstoffatome sich an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom befinden[5]). Vgl. Nitrogruppe Bd. IV.

Darstellung von Nitro-isobutylglycerin, $NO_2 \cdot C(CH_2 \cdot OH)_3$[6]). Eine Lösung von 6,1 g Nitromethan in 50 ccm getrocknetem Essigester wird nach Zusatz von 9 g Paraformaldehyd und einigen Tropfen 33%iger wässeriger Kalilauge auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Ist der Aldehyd gelöst, so werden 35 ccm Essigester bei Wasserbadtemperatur abdestilliert. Zum Rückstand fügt man 10 ccm Chloroform und löst nach Zusatz von 100 ccm einer Mischung aus 60 T. getrocknetem Essigester und 40 T. Chloroform die ausgeschiedenen Krystalle in der Wärme. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Nitroisobutylglycerin ab. Weitere Mengen lassen sich aus der Mutterlauge gewinnen. Ausbeute 79% der Theorie. Schmp. 159°.

2. Zu hydroxylhaltigen Verbindungen gelangt man ferner durch die Addition von Cyanwasserstoffsäure, Natriumbisulfit usw. an die Aldehyde. Vgl. den Abschnitt „Aldehydgruppe" dieses Bandes.

3. Formaldehyd und die homologen Aldehyde kondensieren sich mit Phenylacetylen-Natrium $C_6H_5 \cdot C \equiv CNa$ zu Phenylacetylenalkoholen, z. B. Trioxymethylen bildet den *Phenylacetylenalkohol* $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot OH$, Acetaldehyd das *Phenylacetylenmethylcarbinol* $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH\langle^{OH}_{CH_3}$[7]).

---

[1]) Albrecht, B. *21*, 3292 (1878); Kalle u. Co., D. R. P. 45806; Winther, II, 58; vgl. dazu Danckwortt, B. *42*, 4163 (1909).

[2]) Bayer, D. R. P. 254122, Frdl. *11*, 232, vgl. die D. R. P. 234805 u. 238487.

[3]) D. R. P. 119461; Winther, II, 59.

[4]) Boessnek, B. *18*, 1516 (1885); Knöfler und Boessnek, B. *20*, 3193 (1887).

[5]) Henry, C. r. *120*, 1265 (1895); *121*, 210 (1895); Bl. [3], *13*, 999 (1895); B. *38*, 2027 (1905). — E. Schmidt u. R. Wilkendorf, B. *52*, 389 (1919); *55*, 316 (1922); C. *1919*, III. 125; *1922*, I. 805.

[6]) E. Schmidt u. R. Wilkendorf, B. *52*, 389 (1919).

[7]) Moureu und Desmots, C. r. *132*, 1223; Bl. *27*, 360; C. *1901*, II, 25; C. *1902*, I, 1319; Faworski u. Mitarbeiter, *JK 37*, 643; C. *1905*, II, 1018ff.

5. Kondensationen der Ketone.

a) Kondensation der Ketone untereinander. Nach einer der Aldolbildung analogen Kondensation geht Aceton mit Kalilauge (spez. Gew. 1,25 bis 1,30) in *Diacetonalkohol* über[1])

$$2\,CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$ Vgl. auch Bd. II S. 466.

Aceton und Benzil kondensieren sich zu *Diphenyl-cyclopentenolon*

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO \\ \quad | \\ C_6H_5\cdot CO \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \diagdown \\ \quad CO \\ \quad \diagup \\ CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 - C \text{———} CH \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - C(OH) - CH_2 \end{array} \diagdown\!\!\diagup CO.$$

Durch Kondensation von Benzil mit anderen Ketonen, wie Methyläthylketon, Dibenzylketon, entstehen noch andere derartige *Ketonalkohole* der *Cyclopentenreihe*[2])

b) Kondensation zwischen Keton und Chloroform. Aceton addiert unter dem Einfluß von Ätzkali Chloroform zu *Trichlortertiärbutylalkohol*, welcher beim Erhitzen mit Wasser auf 180° *Oxyisobuttersäure* liefert[3]).

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \xrightarrow{+\,CHCl_3} (CH_3)_2C(OH)\cdot CCl_3 \xrightarrow{+\,2\,H_2O} (CH_3)_2C(OH)\cdot COOH + 3\,HCl.$$

c) Kondensation von Ketonsäureestern. Mesoxalsäuremethylester $CO\begin{array}{l}\diagup COOCH_3 \\ \diagdown COOCH_3\end{array}$ kondensiert sich unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Anilinen oder Phenolen zu *Phenylalkoholdicarbonsäureestern*, z. B. mit Toluol zu *p-Tolyltartronsäuremethylester* $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)\begin{array}{l}\diagup COOCH_3 \\ \diagdown COOCH_3\end{array}$[4]). Statt Mesoxalsäuremethylester läßt sich auch Alloxan $CO\begin{array}{l}\diagup NH - CO \\ \diagdown NH - CO\end{array}\diagdown\!\!\diagup CO$ verwenden. Analoge Kondensationen zeigt α-β-Diketobuttersäureester $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot COCH_3$[5]).

d) Kondensationen mit aromatischen Aminosäuren. Acetophenon kondensiert sich mit Anthranilsäure zu *α-Phenyl-β-oxychinolin*[6]).

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup COOH \\ \diagdown NH_2\end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO\cdot C_6H_5\end{array} \rightarrow C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C(OH) = CH \\ \diagdown N \text{———} C\cdot C_6H_5\end{array};$$

mit Acetessigester und Anthranilsäure entsteht *γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure*.

e) Weitere Reaktionen der Ketone mit Cyanwasserstoffsäure, Natriumbisulfit usw. führen ebenfalls zu hydroxylhaltigen Verbindungen, vgl. „Aldehyd- und Ketongruppe" in diesem Bande.

---

[1]) Heintz, A. *169*, 114 (1873).

[2]) Japp und Lander, Soc. *71*, 123; C. *1897*, I. 596; Japp und Meldrum, P. R. Soc. *17*, 174; C. *1901*, II, 420; Japp und Knox, P. R. Soc. *21*, 152; Soc. *87*, 673; C. *1905*, II. 243; Japp und Michie, P. R. Soc. *19*, 20; C. *1903*, I. 569; Henderson und Corsxorphine, Soc. *79*, 1256; C. *1901*, II. 1310.

[3]) Willgerodt, B. *20*, 2445 (1887); B. *29*, R. 908 (1896).

[4]) Guyot und Esteva, C. r. *148*, 564; C. *1909*, I, 1234.

[5]) Guyot und Badonnel, C. r. *148*, 847; C. *1909*, I. 1759.

[6]) Niementowski, B. *27*, 1396 (1897).

Mit Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ kondensieren sich die Ketone unter dem Einfluß von Alkalien zu *Phenylacetylenalkoholen* siehe S. 84 unter 1.

6. Kondensationen von Säuren und Säureestern.

a) Läßt man Natrium auf Fettsäureester (I) in wasserfreiem Äther oder Benzol einwirken, so entsteht intermediär die Natriumverbindung eines ungesättigten Glykols (II), das beim Zersetzen mit Wasser einen *α-Ketonalkohol* (III) bildet[1]).

$$\text{(I)}\ 2\,CH_3 \cdot COOCH_3 + 4\,Na = \text{(II)}\ \begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot ONa \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot ONa \end{matrix} + 2\,CH_3 \cdot ONa$$

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot ONa \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot ONa \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \left(\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot OH \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot OH \end{matrix}\right) \longrightarrow \text{(III)}\ \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ | \\ CH_3 \cdot CH(OH) \end{matrix}$$

b) Über die Kondensation von aromatischen Säuren mit aromatischen Aminen unter Bildung von Derivaten des Triphenylcarbinols vgl. Bd. II S. 717 unter 4.

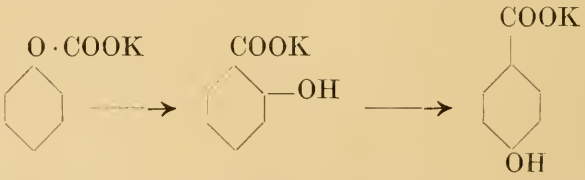
D. Einführung durch intramolekulare Umlagerungen und innere Kondensationen.

Zahlreich sind die Fälle, wo durch intramolekulare Umlagerungen von sauerstoffhaltigen Körpern der verschiedensten Art hydroxylhaltige Verbindungen entstehen. Dahin gehören als die bekannteren:

1. Bildung von p-Phenolsulfosaurem Kalium durch Erhitzen von Phenolschwefelsaurem Kalium im Rohr

$$C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3K \rightarrow HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K.$$

2. Bildung von Salicylsaurem Natrium aus Phenylkohlensaurem Natrium. Die gleiche Umlagerung erleidet das Kaliumsalz; dieses geht aber bei noch höherer Temperatur in p-*Oxybenzoësaures Kalium* über



vgl. dagegen Tijmstra[2]) und Carboxylgruppe, in d. Bde., sowie Bd. II, S. 911.

3. Bildung von Oxyazobenzolen beim Erhitzen der Azoxybenzole mit Schwefelsäure[3]),

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ \quad | \quad O \\ C_6H_5 \cdot N \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

4. Entstehung der Paramandelsäure (inaktive Mandelsäure) durch Einwirkung von Alkali aus Phenylglyoxal (resp. ω-Dibromacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr_2$)

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH.$$

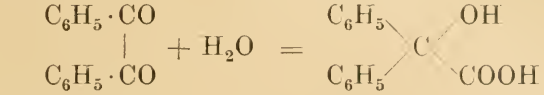
[1]) Bouveault und Locquin, C. r. *140*, 1593 (1905); C. *1905*, II, 213; C. *1906*, II, 1113. [2]) Tijmstra, B. *38*, 1375 (1905); *39*, 14 (1906); *45*, 2837 (1912).

[3]) Wallach, B. *13*, 525 (1880); *14*, 2617 (1881); Lachmann, Am. Soc. *24*, 1178; C. *1903*, I, 321; Knipscheer, R. *22*, 1; C. *1903*, I, 324.

Es ist dies die intramolekulare Bildung von Alkohol und Carbonsäure, wie sie sich z. B. bei Benzaldehyd mittels Alkalien extramolekular an zwei verschiedenen Molekülen vollzieht.

5. Die Umlagerung von Diketonen in Enole siehe S. 19.

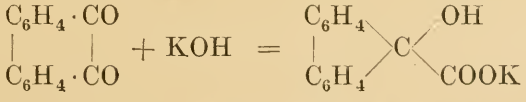
6. Oxysäuren durch Umlagerung von Diketonen. Diese wichtige Umlagerung ist am besten bei der Bildung der *Benzilsäure* aus Benzil bekannt[1]).



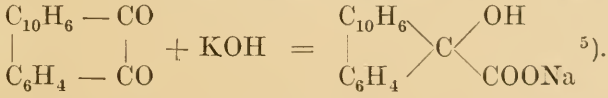
Sie vollzieht sich unter dem Einfluß alkalischer Reagenzien bei höherer Temperatur und kommt auch sehr vielen Derivaten des Benzils zu, aus welchen ebenfalls die entsprechenden Abkömmlinge der Benzilsäure entstehen[2]). So bilden sich z. B. die *p*$_2$-*Toluilsäure* $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot COOH$, *Anisilsäure* $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot COOH$, *Cuminilsäure* $(C_3H_7 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot COOH$, *Hexamethoxybenzilsäure* $[(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2]_2C(OH) \cdot COOH$.

Darstellung von Benzilsäure. Zu 100 g Benzil werden in einem Rundkolben zunächst 100 g Kaliumhydroxyd und 200 g Wasser, nach der Auflösung des Kalis noch 200 g Alkohol gefügt. Der Kolben wird auf ein kochendes Wasserbad gesetzt und von Beginn des Siedens der Flüssigkeit an noch 10—12 Minuten (nicht länger!) auf dem Wasserbad gelassen, dann der Inhalt in ein Becherglas gegossen. Nach einigen Stunden wird der Krystallbrei auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, dann vom Filter herabgenommen und mit 150—200 g Alkohol in einem Stutzen kalt gut verrührt; dann nochmals scharf abgesaugt und in kaltem Wasser (1—2 l) gelöst. Die filtrierte Lösung (auf etwa 2 l ergänzt) wird in einer Schale zum Kochen gebracht und mit verdünnter, kochender Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Benzilsäure ist benzoësäurefrei. Ausbeute 90—95 %[3]).

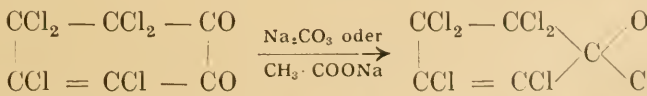
Ganz ähnlich geht Phenanthrenchinon beim Kochen mit Alkalilauge in ein Alkalisalz der *Diphenylenglykolsäure* über, welche Reaktion sich wieder auf Derivate des Phenanthrenchinons übertragen läßt[4]):



Chrysochinon gibt die *Chrysoglykolsäure* (*Naphthofluorenolcarbonsäure*)



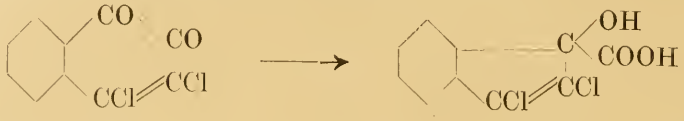
Hexachlor-Cyclohexen-1,2-diketon gibt *Hexachlor-α-oxycyclopentencarbonsäure*[6])



[1]) Liebig, A. *25*, 25 (1838); Zidin, A. *31*, 329 (1839); E. Fischer, B. *14*, 326.
[2]) Rösler, B. *14*, 326 (1881); Marx, A. *263*, 255 (1891); Gisiger, B. *39*, 3589 (1906); Gattermann, A. *347*, 364 (1906).
[3]) H. v. Liebig, B. *41*, 1644 (1908); Staudinger, A. *356*, 71 (1907).
[4]) Baeyer, B. *10*, 125 (1877); Friedländer, B. *10*, 534 (1877); Anschütz und Schultz, A. *196*, 47 (1879); Fr. v. Weber, Dissertation Freiburg (Schweiz), (1905), S. 19; J. Schmidt und K. Bauer, B. *38*, 3737 (1905); Staudinger, B. *39*, 3062 (1906). [5]) Bamberger und Kranzfeld, B. *18*, 1931 (1885).
[6]) Zincke und Küster, B. *21*, 2725 (1888). B. *22*, 493 (1889).

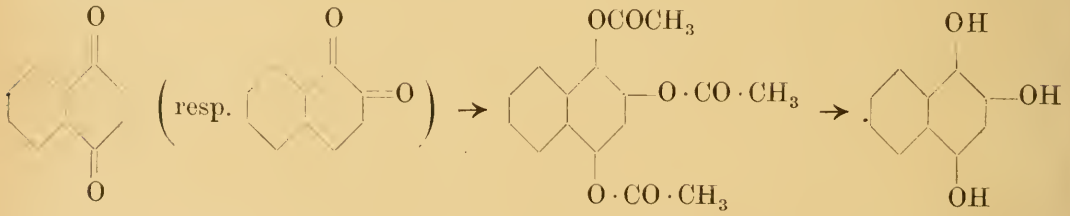
Und der gleichen Reaktion begegnet man wieder in der Furfurangruppe. Furil $(C_4H_3O)\cdot CO\cdot CO\cdot(C_4H_3O)$ gibt beim Erwärmen mit Alkali *Furilsäure* $(C_4H_3O)_2C(OH)\cdot COOH$.

7. Zu der gleichen Reihe von Reaktionen ist zu zählen der Übergang des Dichlor-β-naphthochinons in *Dichloroxyindencarbonsäure*, welcher ebenfalls unter der Einwirkung von alkalischen Mitteln stattfindet und wo der 6-Ring sich zu einem 5-Ring verengt[1]).



Die nämliche Oxysäure entsteht übrigens in ähnlicher Weise mittels Alkalien aus den folgenden Verbindungen

8. Interessant ist im Vergleich mit der zuletzt genannten Umlagerung die Reaktion, welche bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure sowohl auf α- wie β-Naphthochinon stattfindet. In beiden Fällen bleibt der 6-Ring bestehen und die Reaktion führt statt zu einer Oxycarbonsäure zum nämlichen *Triacetoxynaphthalin*, aus dem durch Verseifen das 1,2,4-*Trioxynaphthalin* gewonnen wird[2]).



Benzochinon liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure das Triacetat des Oxyhydrochinons, und daraus durch Verseifen das *Oxyhydrochinon*[3]).

Darstellung von Oxyhydrochinon. 150 g Chinon werden allmählich in 400 bis 450 g käufliches Essigsäureanhydrid eingetragen, welchem etwa 10 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt sind. Das Chinon löst sich unter starkem Erwärmen sehr schnell auf. Man hält die Temperatur durch Kühlung auf 40—50° und gießt, wenn alles Chinon eingetragen ist und keine Wärme mehr entwickelt wird, in viel Wasser. Das Triacetat fällt als rasch erstarrendes Öl aus und wird aus Äthyl- oder besser Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 96,5—97°. Ausbeute über 80% der Theorie.

50 g Oxyhydrochinontriacetat werden mit etwa 100 ccm Methyl- oder Äthylalkohol und 10 ccm Salzsäure 1 Stunde lang gekocht, wobei alle Essigsäure in Essigester übergeführt wird. Man destilliert dann im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne.

9. Phenylhydroxylamin $C_6H_5\cdot NH\cdot OH$ und seine Derivate mit freier Parastellung lagern sich unter dem Einfluß von Schwefelsäure in

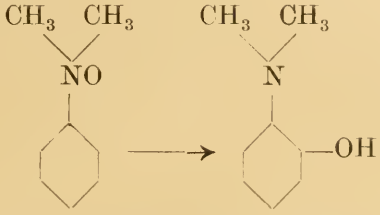
[1]) Zincke, Frölich, Kegel, Engelhardt, B. *19*, 2500 (1886); *20*, 1265, 2059 (1887); *21*, 1042, 3549 (1888); A. *283*, 341 (1894).

[2]) Thiele u. Winter, A. *311*, 345 (1900). [3]) Thiele, B. *31*, 1247 (1898).

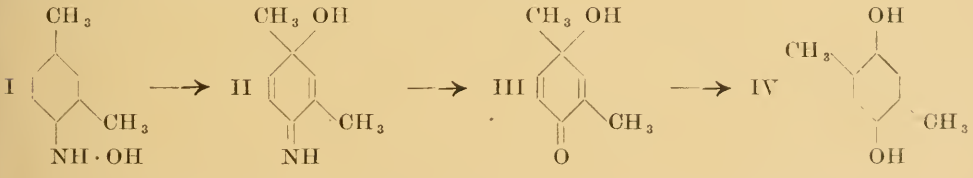
p-Amino-phenole, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ um. Näheres siehe unter Reduktion, Bd. II S. 338.

10. Verwandt damit ist die Umlagerung der Dialkylanilinoxyde, welche als Oxydationsprodukt der tertiären aromatischen Basen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure entstehen.

Sie lagern sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in o- und p-*Dimethylamidophenole* um[1]).



11. Chinole. Hier möge auch die Umlagerung der Arylhydroxylamine zu Chinolen mittels Schwefelsäure oder Alaunlösung erwähnt sein. Ist nämlich bei den Phenylhydroxylaminen die Parastellung durch eine Methylgruppe besetzt, so ist die Bildung eines Aminophenols ausgeschlossen. Dennoch lagert sich das Hydroxylamin um. Unter Ammoniakabspaltung entstehen *Chinole. 2,4-Dimethylchinol* (III) entsteht aus asymmetrischem m-Xylylhydroxylamin (I) mittels verdünnter Schwefelsäure. Als Zwischenglied ist ein Imidochinol (II) anzusehen[2]).



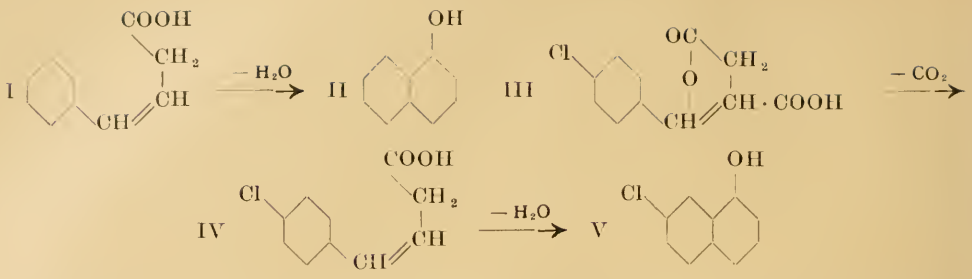
Auch die weitere Umlagerung der Chinole zu Hydrochinonen unter Wanderung der paraständigen Alkylgruppe verdient hier Erwähnung. Das 2,4-Dimethylchinol (III) geht beim Erhitzen mit Säuren, Alkalien oder durch Belichtung in *p-Xylohydrochinon* (IV) über[3]).

12. Innere Kondensationen. Durch innere Kondensationen, die meist unter Wasseraustritt verlaufen, gelingt es namentlich mittels aromatischer Säuren Alkohole zu erzeugen, wenn dabei eine Ringbildung stattfinden kann. Die Wasserabspaltung wird oft durch bloßes Erhitzen, sonst mittels konzentrierter Schwefelsäure erreicht. Einige Beispiele mögen hier angeführt werden.

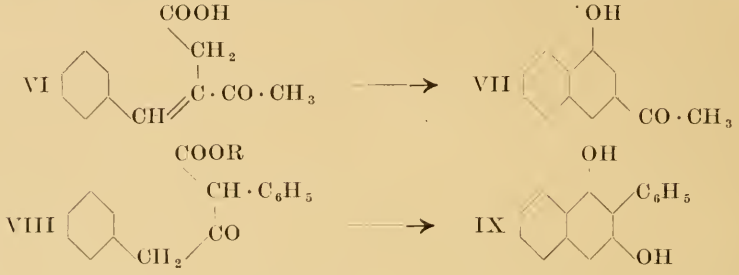
β-Benzalpropionsäure (Phenylvinylessigsäure) (I) gibt beim Erhitzen *α-Naphthol* (II)[4]). Ganz analog entstehen *gechlorte Naphthole* (V) bei der trockenen Destillation von Chlorphenylparakonsäuren (III), unter intermediärer Bildung von Chlorbenzyliden-propionsäure (IV)[5]), ebenso *Methylnaphthol* aus *β*-Methylphenyl-parakonsäure[6]).

---

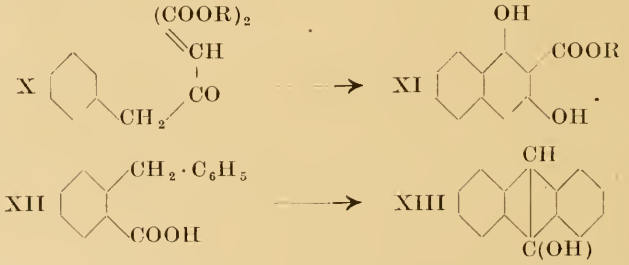
[1]) Bamberger und Leyden. B. *34*, 12 (1901).
[2]) Bamberger und Brady. B. *33*, 3647 (1900). [3]) Ebenda, S. 3653.
[4]) Fittig und Erdmann, B. *16*, 43 (1883).
[5]) Erdmann und Kirchoff. A. *247*, 372 (1888); Erdmann und Schwechten. A. *275*, 284 (1893). [6]) Fittig. A. *255*, 263 (1889).



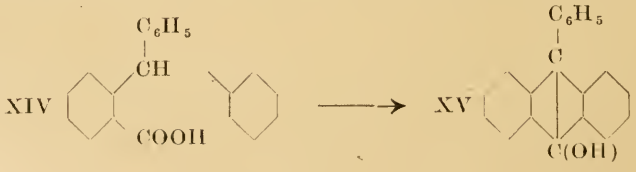
Erhitzen von β-Benzallävulinsäure (VI) führt zu *α-Naphthol-3-Methylketon* (VII); Erhitzen von α,γ-Diphenylacetessigester (VIII) mit konzentrierter Schwefelsäure zu *2-Phenyl-1,3-dioxynaphthalin* (IX)[1]).



Aus Phenacetylmalonsäureester (X) entsteht mit konzentrierter Schwefelsäure *Naphthoresorzin-carbonsäureester* (XI)[2]). o-Benzoylbenzoësäuren (XII) und ihre Substitutionsprodukte geben mittels konzentrierter Schwefelsäure *Anthranole* (XIII)[3]).



Hierher ist auch die Umwandlung der Triphenylmethan-o-carbonsäure (XIV) und ihrer Derivate in *meso-Phenylanthranol* (XV) sowie der Phtaline in *Phtalidine* mittels konzentrierter Schwefelsäure zu rechnen[4]).



[1]) Volhard, A. *296*, 14 (1897).
[2]) Metzner, A. *298*, 374 (1897).
[3]) O. Fischer und Schmidt, B. *27*, 2789 (1894); Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper, B. *31*, 2793 (1898); Limpricht, A. *309*, 121 (1899); *312*, 103 (1901); *314*, 241 (1901); vgl. Haller und Guyot, Bl. [3], *25*, 205, 315 (1901).
[4]) v. Baeyer, A. *202*, 55 (1888).

ferner die technisch wichtige Kondensation von Phenylglycin-o-Carbonsäure zu *Indoxylsäure* mittels Ätzalkalien.

IV. Eliminierung und Umwandlung.

A. Eliminierung der Hydroxylgruppe.

1. Durch Reduktion.

Die direkte Eliminierung der Hydroxylgruppe durch reduzierende Mittel wird nicht sehr häufig vorgenommen; der gebräuchlichere Weg führt wie bei der Einführung dieser Gruppe (S. 37) über die Chlorverbindungen.

Siehe alles Nähere im Kapitel Reduktion.

$CH_2 \cdot OH \rightarrow CH_3$ Bd. II S. 188.
$CH \cdot OH \rightarrow CH_2$ Bd. II S. 190.
$C(OH) \rightarrow CH$ Bd. II S. 193.

2. Eliminierung der Hydroxylgruppe durch Wasserabspaltung.

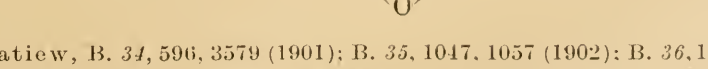
Durch wasserentziehende Mittel kann die Hydroxylgruppe zusammen mit dem an einem benachbarten Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatom eliminiert werden.

a) Das Wesentliche über die Wasserabspaltung aus einwertigen Alkoholen findet sich im Kapitel „Doppelte und dreifache Bindungen", Bd. II S. 746 ff. und ist dort nachzusehen. Die wasserentziehenden Mittel sind: konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphorsäure, Phosphorpentoxyd, Borsäureanhydrid, wasserfreie Oxalsäure, Kaliumbisulfat, trockene Destillation der Palmitinsäureester, Destillation der Xanthogensäureester.

b) Ferner kann die Wasserabspaltung auch glatt bewirkt werden, indem man die Alkoholdämpfe in erhitzten Röhren über gewisse Kontaktsubstanzen leitet, wie Graphit, Kieselgur, Bimsstein, Quarzsand, Aluminiumoxyd, roten Phosphor, besonders Aluminiumphosphat u. a.[1]). Vgl. II. Bd., S. 453.

Isobutylen $(CH_3)_2C : CH_2$ entsteht z. B. in vollkommen reinem Zustande, wenn man Isobutylalkoholdämpfe (Sdp. 107—108°) durch ein mit Aluminiumoxyd gefülltes Kupfer- oder Glasrohr, das auf 500° erhitzt ist, leitet[2]).

c) Von den zweiwertigen Alkoholen[3]) werden die *α*-Glykole durch die genannten wasserentziehenden Mittel oder auch beim Erhitzen für sich oder mit verdünnten Säuren oder mit Wasser allein in *Aldehyde* oder *Ketone* übergeführt. Zwischenglied der Reaktion dürfte ein Alkylenoxyd sein.



[1]) Ipatiew, B. *34*, 596, 3579 (1901); B. *35*, 1047, 1057 (1902); B. *36*, 1996) 1902); Sabatier und Senderens, C. r. *136*, 738 (1903); C. *1903*, 955, 1119, 1213; Senderens, C. r. *144*, 381, 1109; C. *1907*, I, 1245, II, 289; C. r. *146*, 125; C. *1908*, I, 1141.

[2]) Ipatiew, B. *36*, 1997 (1903).

[3]) Lieben, M. *23*, 60 (1902); Kondakow, Ch. Z. *26*, 469 (1902).

1,2-Phenylglykole geben beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser Aldehyde oder Ketone und zwar entstehen aus den primär-sekundären und primär-tertiären Glykolen ohne Umlagerung Aldehyde (I), aus den disekundären und sekundär-tertiären entweder ohne Umlagerung Ketone (II) oder aber unter Wanderung der Phenylgruppe Aldehyde[1]).

$$\text{I}\quad C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2OH \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHO$$

$$\text{II}\quad C_6H_5CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$

$$\text{III}\quad C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \rightarrow OCH\cdot C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}{}^{C_6H_5}$$

Eine ebenso interessante Wanderung der Phenylgruppe findet statt bei den Halogenhydrinen der Phenylglykole, wenn man ihnen mittels Silbernitrat oder Quecksilberoxyd Halogenwasserstoff entzieht. Während bei der Einwirkung von Ätzalkalien Alkylenoxyde entstehen, lagern sie sich mit den genannten Reagenzien in Aldehyde bez. Ketone um.

$$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHJ\cdot CH_3 \xrightarrow{-HJ} OCH\cdot CH\langle{}^{CH_3}_{C_6H_5}$$

$$\langle{}^{C_6H_5}_{CH_3}C(OH)\cdot CH_2J \xrightarrow{-HJ} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$$

Es ist hierher auch die *Pinakolin-Umlagerung* zu rechnen:

$$\langle{}^{R}_{R}(OH)\cdot C(OH)\langle{}^{R}_{R} \longrightarrow R\langle{}^{R}_{R}C\cdot CO\cdot R$$

Pinakone hingegen, in welchen R nicht Methyl ist, sondern ein anderer Rest, z. B. Tetraäthyläthylenglykol, geben bei der Einwirkung verdünnter Säuren nicht Ketone, sondern ungesättigte Kohlenwasserstoffe und alkylenoxydartige Verbindungen.

β-Glykole (1,3-Diole) gehen unter dem Einfluß verdünnter Säuren durch Wasserabspaltung in *Aldehyde* und *Ketone* über, falls in 2-Stellung sich ein Wasserstoffatom befindet; es entsteht ein *1,4-Oxyd*, wenn in 4-Stellung ein Wasserstoffatom steht, in 2-Stellung aber fehlt. Nebstdem vereinigen sich vielfach zwei Moleküle unter Bildung von Doppeloxyden.

So geht das durch Kondensation von Benzaldehyd mit Propionaldehyd gewonnene Glykol der Formel I beim Erwärmen mit dem dreifachen Volumen 20%iger Schwefelsäure auf 120—130° in *Methylhydrozimtaldehyd* (II) über[2]); der Reaktionsverlauf läßt sich folgenderweise formulieren:

$$\text{I}\quad C_6H_5\cdot \overset{3}{C}H(OH)\cdot \overset{2}{C}H(CH_3)\cdot \overset{1}{C}H_2OH \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2OH$$
$$\rightarrow \text{II}\quad C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO.$$

Hingegen liefert das aus Isobutyraldehyd entstehende Aldol III (ebenfalls ein 1,3-Diol, das aber kein Wasserstoffatom direkt am 2-Kohlenstoff-

[1]) Tiffeneau, A. ch. [8], *10*. 322; C. *1907*. I, 1577; *1909*, I, 1335.
[2]) Hackhofer, M. *22*. 95 (1901).

atom besitzt) durch Behandeln mit Schwefelsäure ein gesättigtes ringförmiges Oxyd IV[1]).

III $(CH_3)_2 \cdot \overset{4}{C}H \cdot \overset{3}{C}H(OH) \cdot \overset{2}{C}(CH_3)_2 \cdot \overset{1}{C}H_2OH \rightarrow (CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$

$\rightarrow$ IV $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$ (O — CH_2)

Aus γ- und δ-Glykolen erhält man durch Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure Oxyde. Tetramethylenglykol $(HO)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ liefert so das *Tetramethylenoxyd* $CH_2 \cdot CH_2 > O$ (mit $CH_2 \cdot CH_2$). Näheres siehe im Kapitel „Äther, Oxyde, Acetale" dieses Bandes.

d) Von den höherwertigen Alkoholen bildet Glycerin mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Kaliumpyrosulfat oder geringen Mengen Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,73, *Acrolein* $CH_2 : CH \cdot CHO$; beim Überleiten über Bimsstein bei 430—450° Acrolein, Acetol $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2(OH)$ und Glycerinderivate des Formaldehyds, Acetaldehyds und Acroleins[2]). — Der vierwertige Alkohol Erythrit $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ verwandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in *Erythran* $CH(OH) \cdot CH_2 > O$ (mit $CH(OH) \cdot CH_2$). — Auch aus höherwertigen Alkoholen erhält man Anhydride.

e) Auch Oxysäuren können durch verschiedene Mittel Wasser verlieren. (Vgl. ihr Verhalten bei „Carboxylgruppe", 3. Bd. „Doppelte und dreifache Bindung", 2. Bd., S. 753.)

B. Umwandlung.

1. Alkoholate, Phenolate und Lacke.

Die Wasserstoffatome der alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppen sind durch gewisse Metalle ersetzbar; die entstehenden Verbindungen heißen Alkoholate (Alkylate) und Phenolate. Während die Carbonsäuren im allgemeinen schon in verdünnten Alkalicarbonat- oder -bicarbonatlösungen löslich sind, indem sie die entsprechenden Metallverbindungen, die Salze, eingehen, und während diese durch Kohlendioxyd nicht wieder zersetzt werden, bilden die weniger sauren Phenole meist nur mit Alkalihydroxydlösungen salzartige Verbindungen, die Phenolate, welche durch Kohlendioxyd wieder zersetzt werden (vgl. Karboxylgruppe, in diesem Bande; ferner Hydroxylgruppe, S. 23). Noch weniger leicht wird der Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppe ersetzt.

a) Alkoholate. Man erhält die Kalium- und Natriumverbindungen durch Einwirkung der Metalle auf die Alkohole, in welchen sie sich unter Wasserstoffentwicklung lösen, oder durch Einwirkung der Lösungen von Metallammonium in flüssigem Ammoniak[3]). Durch Eindampfen der alko-

[1]) Fossek, M. *4*, 671 (1883); Franke, M. *17*, 85 (1896).
[2]) Nef, A. *335*, 200, 209 (1904).
[3]) Chablay, C. r. *140*, 1343, 1396 (1905); C. *1905*, II, 113.

holischen Lösung lassen sich die Metallverbindungen als amorphes Pulver oder in Verbindung mit Alkohol auch krystallisiert gewinnen. Krystallalkoholfreie Alkoholate gewinnt man beim Erwärmen des Alkohols in Xylol-, Benzol-, Ligroin- oder Ätherlösung mit der berechneten Menge Natrium[1]).

Darstellung von alkoholfreiem Natriumäthylat. In einem Rundkolben erhitzt man Natrium unter Xylol bis zum lebhaften Sieden des letzteren, verschließt den Kolben mit einem Kork, umwickelt mit einem Handtuch und schüttelt heftig. Das Metall befindet sich so in einem äußerst fein verteilten, staubförmigen und sehr reaktionsfähigen Zustand. Der Natriumstaub, der nicht am Glase haftet, läßt sich nun in einen geräumigen Rundkolben überführen. Man fügt noch trockenes Xylol hinzu, so daß auf je 1 Atom (23 g) Natrium etwa $\frac{1}{4}$ l Flüssigkeit vorhanden ist. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine luftdichte Stopfbüchse mit Rührwerk, durch dessen andere Bohrung ein Rückflußkühler mit Natronkalkverschluß eingeführt ist. Man stellt den Kolben in kaltes Wasser, setzt das Rührwerk in lebhaften Gang und läßt die berechnete Menge des Alkohols (1 Mol. = 1 Atom Na) mit etwa dem doppelten Volum Xylol verdünnt, langsam zutropfen. Nachdem die äußerst heftige Reaktion nachgelassen hat, ist auch schon fast alles Natrium verschwunden. Zum Schluß wird noch einige Zeit erwärmt. Das Alkoholat ist als schneeweiße Masse im Xylol suspendiert, läßt sich bequem in andere Gefäße überführen und auch durch Saugen auf der Pumpe als konsistente xylolhaltige Paste erhalten.

Wasserfreie Alkoholate lassen sich auch aus den Alkoholen und Alkalihydroxyd erhalten, indem man das bei der Reaktion entstehende Wasser durch Zusatz von Calciumcarbid (event. gemischt mit Calciumoxyd) zersetzt oder bindet[2]).

Um bei empfindlichen Alkoholen Umlagerungen, die durch Einwirkung von Alkalimetall eintreten könnten, zu verhindern, kann man von der Fähigkeit der Alkohole (z. B. sekundärer) Gebrauch machen, Alkohole mit tertiärem Charakter aus ihren Alkoholaten zu verdrängen. Es eignet sich dazu das Amylenhydrat.

So läßt sich die **Kaliumverbindung des Cholesterins** in Lösung auf folgende Weise gewinnen[3]): 7 g über Natrium destilliertes Amylenhydrat werden in der 8—10-fachen Menge trockenem Toluol gelöst, mit 2,6 g Kalium versetzt und bis zur Auflösung desselben (1½—2 Stunden) auf dem Sandbade gekocht. Zu dieser Amylatlösung setzt man eine heiße Lösung von 20 g Cholesterin in 20—30 g Toluol, wobei folgende Umsetzung eintritt:

$$C_5H_{11}\cdot OK + C_{27}H_{45}OH = C_5H_{11}\cdot OH + C_{27}H_{45}\cdot OK.$$

Die Calciumalkoholate entstehen durch Kochen der Alkohole mit dem Metall[4]). Da sich die Alkoholate mit Wasser in Alkohole und Metallhydroxyd zerlegen lassen, so hat man in der Einwirkung gewisser Metalle auf nicht ganz wasserfreie Alkohole ein **Mittel, um absolute Alkohole herzustellen**; es eignet sich dazu z. B. metallisches Natrium, vor allem gut jedoch das metallische Calcium[5]).

Entwässern von Alkoholen mittels metallischem Calcium. 1 l des zu entwässernden Alkohols wird mit 10—20 g Calciumdrehspänen auf dem Wasserbade bis zum Auflösen des Metalls erwärmt und aus dem gleichen Gefäß mit aufgesetztem Hempelschen Destillierrohr abdestilliert. Die ersten Anteile der Fraktion werden gesondert

[1]) Brühl, B. *37*, 2066 (1904).
[2]) Imbert und Kraft, D. R. P. 164297, Frdl. *8*, 23.
[3]) Tschugaeff und Gasteff, B. *42*, 4631 (1909).
[4]) Perkin und Pratt, C. *1908*, I, 1610; C. *1909*, I, 1312.
[5]) L. W. Winkler, B. *38*, 3612 (1905); Z. ang. *29*, 18 (1916); Klason und Norlin, Ch. *1906*, II, 1480; J. Gyr, B. *41*, 4322 (1908).

aufgefangen, die Luftfeuchtigkeit wird durch ein Chlorcalcium- oder Phosphorpentoxydrohr abgehalten. Man wiederholt das Destillieren mit kleinen Mengen Calcium noch 2—3 mal. Vgl. a. Bd. I S. 359.

Auch aus Calciumcarbid und Alkohol bildet sich bei höherer Temperatur Calciumäthylat, ferner aus Calciumamid und Alkohol[1]).

Bariumalkoholate bilden die primären und sekundären, nicht aber die tertiären Alkohole beim Erhitzen mit Bariumoxyd[2]).

Magnesium reagiert auf Alkohole als solches[3]) oder besser in Form des Amalgams[4]). Auch letztgenanntes Mittel ist zum Entwässern von Äthylalkohol vorgeschlagen worden[5]). — Aluminium wirkt besser im amalgamierten Zustande ein[6]).

Aluminiumäthylat $Al(OC_2H_5)_3$[7]) entsteht glatt und in guter Ausbeute, wenn man Aluminium und wasserfreien Alkohol mit einer sehr geringen, nur katalytisch wirkenden Menge Quecksilberchlorid versetzt und die Reaktion durch Erwärmen beendet. Man destilliert den Alkohol ab und destilliert den Rückstand im Vakuum, wobei das Aluminiumäthylat als wasserklare Flüssigkeit übergeht, die zu einer schneeweißen Masse erstarrt. Sdp. bei 10 mm 200—210°. Ausbeute über 90% der Theorie.

Durch Umsetzung zwischen Natriumäthylat und Eisenchlorid bildet sich das *Ferriäthylat* $Fe(OC_2H_5)_3$.

Bei zweiwertigen Alkoholen erhält man die betreffenden Alkoholate, die *Glykolate*, z. T. schon mittels Metalloxyden. Mit wachsender Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül wird das Vermögen, Metallverbindungen zu bilden, gesteigert: so kennt man *Glycerate* von Blei, Mangan, Kupfer, Wismut usw.[8]). Hier sei auch auf die technisch so wichtigen *Saccharate* hingewiesen, die wahrscheinlich basische Alkoholate darstellen.

Mit dieser Eigenschaft höherwertiger Alkohole, leicht Metallverbindungen zu bilden, ist die Fähigkeit verbunden, viele Metallhydroxyde, z. B. des Ca, Sr, Ba, Pb, Fe^{II} und Fe^{III}, aufzulösen. Diese Fähigkeit kommt auch einigen Oxysäuren zu, z. B. der Weinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, welche das Ausfallen der Hydroxyle des Kupfers, Nickels usw. durch Alkali verhindern, wohl dadurch, daß auch der Wasserstoff ihrer alkoholischen Hydroxyle durch Metall ersetzt wird[9]). — Fehlingsche Lösung!

b) Phenolate. Die Alkaliphenolate gewinnt man gewöhnlich durch Einwirkung äquimolekularer Mengen von Phenol und Alkalihydroxydlösung, Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes; zur Reindarstellung geht man jedoch von den Alkalimetallen aus, indem man ein Atom Kalium oder Natrium in die absolut alkoholische Lösung der molekularen Menge Phenol einträgt, gleichzeitig Wasserstoff durchleitet und nachträglich ebenfalls im Wasserstoffstrom das Lösungsmittel verdunstet[10]). Nach dieser Methode wurden z. B. die neutralen und sauren Phenolate des Brenzkatechins, Resorcins, Hydrochinons, Pyrogallols gewonnen. — Man kann auch bisweilen die berechnete Menge des Alkalimetalls direkt in das Phenol ohne Lösungsmittel unter allmählichem Erwärmen eintragen[11]). Schneeweiß erhält man das Natriumphenolat durch Umsetzung von Natrium mit Phenol in Ligroin.[12])

---

[1]) de Forcrand, C. r. *119*, 1266 (1894); C. *1895*, I, 423; Doby, Z. a. Ch. *35*, 93 (1903). [2]) Menschutkin, A. *197*, 204 (1879).

[3]) Szarvasy, B. *30*, 806 (1897). [4]) Evans u. Fetsch, C. *1904*, II, 1383.

[5]) v. Konek, B. *39*, 2265, Anm. (1906); J. Gyr. B. *41*, 4325 (1908).

[6]) Tischtschenko, C. *1900*, I, 10, 585.

[7]) Höchst, D. R. P. 286596, 289157, Pat. Anm. F. 39104, Frdl. *12*, 29, 30.

[8]) Puls, J. pr. [2], *15*, 83 (1877); A. Müller, Z. a. Ch. *43*, 320 (1905); Tarugi, G. *36*, I, 337 (1906); C. *1906*, II, 558. [9]) Vgl. Roszkowski, Z. a. Ch. *14*, 1 (1897).

[10]) Forcrand, A. ch. [6], *30*, 60 (1893). [11]) Hartmann, J. pr. [2], *16*, 36 (1877).

[12]) J. Houben, In.-Diss. Bonn 1898, S. 26.

Die halogenierten und nitrierten Phenole weisen stärkeren Säurecharakter auf und bilden deshalb auch viel beständigere Salze. Sie vermögen die Alkalicarbonate in der Kälte, die Carbonate der Erdalkalien in der Wärme zu zersetzen und werden deshalb auf diesem Wege gewonnen[1]). Im Gegensatz dazu sind die Aminophenole Basen, die sich mitunter nur mit Säuren zu Salzen verbinden, während der Hydroxylwasserstoff in wäßriger Lösung nicht mehr durch Metalle ersetzt werden kann. — Nitroaminophenole hingegen zeigen wieder gesteigerte Azidität; sie verbinden sich nicht mehr mit Säuren zu Salzen wohl aber mit Basen. Halogensubstituierte Aminophenole weisen immer noch einige Basizität auf.

Ähnlich wie die Alkaliphenolate gewinnt man die leicht zersetzlichen Ammoniumphenolate durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die wasserfreie (z. B. absolut ätherische) Lösung der Phenole[2]).

Die Salze der Erdalkalien lassen sich durch Einwirkung der Metallhydrate oder bei stärker sauren Phenolen durch Kochen ihrer wäßrigen Lösungen mit den Carbonaten gewinnen.

Aus den Alkali- oder den Ammoniumphenolaten lassen sich durch Umsetzung mit den Metallsalzen vielfach auch Phenolate anderer Metalle herstellen, z. B. bildet sich durch Einwirkung einer Quecksilberchloridlösung auf die Lösung von Kaliumphenolat bei 35° die Verbindung $Hg\begin{matrix}Cl\\OC_6H_5\end{matrix}$. Doch reagieren die Metallsalzlösungen mitunter auch direkt mit den Phenollösungen; so gibt die wäßrige Lösung des Brenzkatechins im Unterschied zum Resorcin und Hydrochinon mit Bleizucker einen weißen Niederschlag des *Bleisalzes*. Das *Aluminiumsalz* $(Al_2Cl_4)C_6H_4O_2$ des Resorcins wurde erhalten durch Eintragen von zwei Teilen Aluminiumchlorid in eine kochende Lösung von einem Teil Resorcin in 8—10 Teilen Schwefelkohlenstoff[3]). Brenzkatechin bildet mit Eisen und Alkalien und ebenso mit Aluminium und Alkalien gut krystallisierende komplexe Salze, die sich beispielsweise von einer roten Tribrenzkatechinferrisäure $[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3$, einer violetten Dibrenzkatechinferrisäure $[Fe(C_6H_4O_2)_2]H$ und analog von einer Tribrenzkatechinaluminiumsäure $[Al(C_6H_4O_2)_3]H_3$ ableiten[4]).

Ähnlich gut krystallisierende komplexe Ferri-alkalisalze lassen sich auch mit Guajacol und Alizarin gewinnen[5]).

Brenzkatechin hat auch die Fähigkeit, sich an seine eigenen Alkalisalze, sowie an Alkalisalze von Carbonsäuren und Sulfosäuren anzulagern[6]). — Die Aluminiumphenolate des Phenols, Kresols, Thymols, Naphthols u. a. wurden gewonnen, indem man Aluminium bei 100° unter Beifügung von Aluminiumjodid oder ohne dieses auf die betreffenden Phenole einwirken ließ[7]).

---

[1]) Vgl. Fritsche. A. *110*, 150 (1859). [2]) Malin, A. *138*, 80 (1866).

[3]) Claus und Mercklin, B. *18*, 2934 (1885).

[4]) Weinland und Binder, B. *45*, 148. 1113 (1912); Weinland und Denzel, B. *47*, 737 (1914).

[5]) Weinland und Binder, B. *45*, 2498 (1912); *47*, 977 (1914).

[6]) Weinland und Denzel, B. *47*, 2244, 2753. 2990 (1914); Höchst, D. R. P. 164666; Winther, I, 211.

[7]) Gladstone und Tribe, Soc. *39*, 9 (1881); *41*, 16 (1882): *49*, 26 (1886); R. Möhlau, B. *49*, 168 (1916).

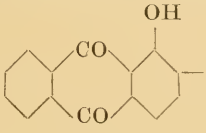
c) Lacke. Man versteht darunter unlösliche, gefärbte Metallverbindungen, welche verschiedene Farbstoffe, die sogenannten adjektiven oder Beizenfarbstoffe, mit Metallhydroxyden eingehen und welche man auf der Gespinstfaser fixieren kann.

Die Mehrzahl der Beizenfarbstoffe findet sich unter den hydroxylhaltigen Verbindungen; es ist die Hydroxylgruppe an der Lackbildung beteiligt. Die Lacke zeichnen sich jedoch vor den erwähnten Metallverbindungen, den Alkoholaten und Phenolaten, ja auch vor den organischen Salzen, durch ihre eigentümliche Beständigkeit gegen Säuren aus.

Praktisch werden sie in der Färberei im allgemeinen derart erzeugt, daß man auf der Gespinstfaser aus gewissen Metallsalzen, den Beizen (man verwendet am meisten solche des Aluminiums, Eisens, Chroms, Zinns, Kupfers), die Metallhydroxyde oder basischen Salze z. B. durch Dämpfen abscheidet — die Faser beizt — und nachher mit dem Farbstoff ausfärbt.

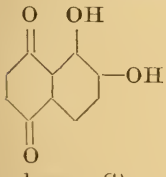
Für die Entstehung der Lacke hat man verschiedene Bedingungen in der Konstitution der Farbstoffe als notwendig und fördernd erkannt:

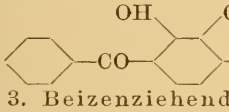
1. Farblacke vermögen u. a. solche aromatische Körper zu bilden, welche ein Chromophor und ihm benachbart (in ortho- oder peri-Stellung) ein Hydroxyl enthalten[1]).

2. Ein zweites Hydroxyl zum ersten in Nachbarstellung verleiht dem Farblack eine hervorragende Beständigkeit und praktische Brauchbarkeit[2]). — Das typische Beispiel für diese Regel ist das *Alizarin*  , als dessen Chromophor der Chinonkomplex anzusehen ist.

Nach dieser Regel zeigen ferner den Charakter von Beizenfarbstoffen

Hystazarin	2,3-Dioxyanthrachinon
Anthragallol	1,2,3-Trioxyanthrachinon
Purpurin	1,2,4- ,,
Flavopurpurin	1,2,6- ,,
Anthrapurpurin	1,2,7- ,,

Das dem Alizarin ganz ähnlich konstituierte Naphthazarin 1,2-Dioxy-α-naphtochinon  bildet ebenfalls Lacke, namentlich sehr echt mit Chrombeizen (Alizarinschwarz S).

Oxybenzophenone, die in einem Benzolkern mehrere Hydroxyle enthalten, z. B.  , sind ebenfalls auf Beizen ziehende Farbstoffe.

3. Beizenziehende Eigenschaften werden bei den hydroxylhaltigen Verbindungen auch durch die Kombination mit anderen Atomgruppen in Orthostellung vermittelt, so z. B. durch folgende Kombinationen[3]):

$$\begin{cases}\text{NOH} & (1)\\ \text{OH} & (2)\end{cases} \qquad \begin{cases}\text{O} & (1)\\ \text{OH} & (2)\end{cases} \qquad \begin{cases}\text{O}\\ \text{OH}\end{cases} \text{(peri)}.$$

4. In neuester Zeit wurde sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Fähigkeit chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, abhängig ist von der Eigenschaft derselben,

[1]) Möhlau und Steimmig, Z. F. I. *3*, 358 (1904).
[2]) v. Kostanecki, B. *20*, 3146 (1887); Liebermann, B. *26*, 1578 (1893).
[3]) v. Kostanecki, B. *22*, 1347 (1889).

innere Komplexsalze zu bilden; das Charakteristische in der Konstitution dieser Salze ist die gleichzeitige Bindung der Metallatome durch Haupt- und Nebenvalenzen und die dadurch bedingte cyclische Struktur. „Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann“[1]).

2. Äther.

a) Aliphatische Äther.

1. In der aliphatischen Reihe ist die wichtigste Darstellungsweise der Äther die Einwirkung von **Schwefelsäure** auf Alkohole. Näheres findet sich im Kapitel „Äther, Oxyde, Acetale“ dieses Bandes.

b) Aromatische Äther.

Die Darstellung von Phenolalkyläthern und von Äthern der aromatischen Alkohole siehe im Kapitel „Äther, Oxyde, Acetale“ dieses Bandes.

c) Alkylenoxyde.

Die Bildung der Alkylenoxyde ist eingehend im Kapitel „Äther, Oxyde, Acetale“ dieses Bandes besprochen.

3. Ester.

(Über die Ester der Carbonsäuren siehe „Carboxylgruppe“ im vorliegenden Bande.

In diesem Kapitel möge die Gewinnung von Estern der Mineralsäuren Erwähnung finden, mit Ausnahme jener der Halogenwasserstoffsäuren, welche unter „Halogenverbindungen“ zu finden sind (vgl. auch Bd. 2. S. 507 ff.).

a) Ester der Alkohole.

1. Bildung aus Alkohol und Säuren unter Wasserabspaltung. Den verseifenden Einfluß des gebildeten Wassers drängt man zurück, indem man eine der beiden Komponenten im Überschuß nimmt. Mit mehrbasischen Säuren bilden sich so mit Vorliebe die sauren Ester neben den neutralen Estern, mit Schwefelsäure, z. B. bilden primäre und sekundäre Alkohole vorwiegend Alkylschwefelsäuren[2]). Bei Herstellung von Estern der Salpetersäure verhindert man die störende Wirkung der salpetrigen Säure, indem man zu dem Gemisch von Alkohol und Salpetersäure eine kleine Menge Harnstoff fügt. Harnstoff und salpetrige Säure setzen sich folgendermaßen um:

$$2\,HNO_2 + CO(NH_2)_2 = CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2.$$

Darstellung von Äthylnitrat $(C_2H_5O)NO_2$. 200 g reine Salpetersäure (1,4) kocht man mit 2 g Harnstoffnitrat auf, kühlt ab und vermischt mit 150 g absolutem Alkohol. Nach Zusatz von 50 g Harnstoffnitrat destilliert man auf dem Wasserbade bis auf ein Drittel ab. In dem Verhältnis wie Flüssigkeit abdestilliert, läßt man in den Destillierkolben ein Gemisch von 4 Teilen mit 1% Harnstoff aufgekochte Salpetersäure und 3 Teile Alkohol zutropfen. Man kann mit der angegebenen Menge Harnstoff 2—3 kg Äthyl-

[1]) Werner, B. *41*, 1070, 2383 (1908); vgl. Liebermann, B. *41*, 1436 (1908); Möhlau, B. *46*, 443 (1913).

[2]) Bezüglich der tertiären Alkohole vgl. Mamontow, C. *1897*, II, 408.

nitrat gewinnen. Dieses wird mit Wasser abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert[1]).

Salpetersäureester werden auch hergestellt, indem man den Alkohol unter Eiskühlung in ein Gemisch von Salpetersäure und der dreifachen Menge Schwefelsäure einfließen läßt.

Zweckmäßig läßt man oft die Säure erst während der Darstellung des Esters entstehen. So gewinnt man Ester der unterchlorigen Säure durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Alkohol und Natronlauge; Ester der salpetrigen Säure durch Mischen des Alkohols mit Schwefelsäure und Einfließenlassen des Gemisches zu einer Natriumnitritlösung.

Darstellung von Äthylnitrit (C_2H_5O)NO. Ein abgekühltes Gemisch von 32 ccm Alkohol und 32 ccm Wasser versetzt man mit 13,5 ccm Schwefelsäure und verdünnt auf 120 ccm; man läßt die Mischung langsam zu einer in einer Kältemischung befindlichen Lösung von 34,5 g Natriumnitrit in 120 ccm Wasser fließen. Der abgehobene Ester wird mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Ausbeute fast theoretisch[2]). Vgl. hierzu die Vorschriften Bd. II S. 9 u. 510, die sich statt der Schwefelsäure der Salzsäure bedienen, im Übrigen dem vorstehenden Verfahren ziemlich gleichwertig sind.

Bei mehrwertigen Alkoholen gelingt es nicht ohne weiteres, alle Hydroxyle z. B. mittels Schwefelsäure zu verestern. Glycerin bildet mit zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure nur *Glycerinmonoschwefelsäure*, $C_3H_5(OH)_2 \cdot HSO_4$. Auch mit einem großen Überschuß an Schwefelsäure entsteht nur *Glycerindischwefelsäure*, $C_3H_5(OH)(HSO_4)_2$[3]). Die *Glycerintrischwefelsäure*, $C_3H_5(HSO_4)_3$ gewinnt man jedoch durch Anwendung von Chlorsulfonsäure[4]).

2. Die Bildung der Ester aus Alkohol und Säurechlorid verläuft sehr glatt.

$$\underset{\text{Thionylchlorid}}{O : SCl_2} + 2\,C_2H_5OH = \underset{\text{Schwefligsäureäthylester}}{O : S(OC_2H_5)_2} + 2\,HCl.$$

Darstellung von Schwefligsäureäthylester. 600 g Thionylchlorid werden mit eingesenktem Thermometer auf 80—90° erwärmt und hierzu die entsprechende Menge absoluten Alkohols aus dem Tropftrichter zugegeben. Das Produkt wird gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 220 g[5]).

Auch Chloride von Säureestern können so erhalten werden, z. B. entsteht beim Eintropfen von Methylalkohol in die äquimolekulare Menge Sulfurylchlorid ein Chlorsulfonsäureester.

$$SO_2Cl_2 + CH_3OH = HCl + SO_2\begin{matrix}OCH_3\\Cl\end{matrix}$$

Das für die Esterifizierung und Äthergewinnung wichtige und sehr giftige *Dimethylsulfat* (vgl. II. Bd., S. 495 ff. 508) wird aus Chlorsulfonsäure $HO \cdot SO_2 \cdot Cl$ und Methylalkohol gewonnen.

Die Vorschrift zur Darstellung des Dimethylsulfats ist im II. Bande, S. 508, mitgeteilt. Es sei dazu bemerkt, daß man dem zu benutzenden Tropftrichter zweckmäßig eine umgebogene Kapillarspitze gibt, welche man in den Chlorsulfonsäureester eintauchen läßt.

Mit erheblich schlechterer Ausbeute entsteht das Diäthylsulfat.

---

[1]) Lossen, A. Supl. *6*, 220 (1868).
[2]) Dunstan und T. S. Dymond, B. *21*, R. 515 (1888).
[3]) Grün, B. *38*, 2284 (1905); *40*, 1781 (1907).
[4]) Claesson, J. pr. [2], *20*, 4, 1879. [5]) Arbusow, C. *1909*, II, 684.

Auch durch Einwirkung von Schwefeltrioxyddämpfen auf eisgekühlten wasserfreien Methylalkohol und folgende Destillation im Vakuum läßt sich das Dimethylsulfat in guter Ausbeute gewinnen.

Unter Umständen läßt sich die Ausbeute an Ester vermehren, indem man die freiwerdende Chlorwasserstoffsäure mittels einer Base, z. B. Pyridin, bindet. *Salpetrigsäureester* entsteht auch indem man Nitrosylchlorid auf ein gekühltes Gemenge von äquimolekularen Teilen Alkohol und Pyridin reagieren läßt. Den gleichen Zweck kann man erreichen, wenn man das Säurechlorid statt auf den freien Alkohol auf die Natriumalkylate einwirken läßt; so lassen sich die *neutralen Ester der phosphorigen Säure* durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Natriumalkylat gewinnen.

3. Bildung der Ester aus Alkohol und Säureanhydriden. Man gewinnt auf diesem Wege z. B. die neutralen *Ester der Borsäure* durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Alkoholen; ferner *Ätherschwefelsäuren* durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die Alkohole der Fettreihe in kalt gehaltener schwefelsaurer Lösung[1]). Beim Destillieren im Vakuum entstehen aus letzteren direkt die neutralen Ester[2]).

4. Ammoniumsalze der sauren Ester entstehen durch Kochen von Sulfamidsäuren mit Alkohol[3]).

$$NH_2 \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH = HN_4O \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5.$$

b) Ester der Phenole.

Die Esterifizierung der Phenole mit Mineralsäuren verläuft weniger leicht als bei den Alkoholen. Salpetersäure und Schwefelsäure bilden nicht die Ester, sondern reagieren auf den Kern nitrierend und sulfonierend.

Saure Ester der Schwefelsäure, die sog. *Phenolschwefelsäuren* bez. ihre Salze, sind indes darstellbar durch gelindes Erwärmen der konzentrierten Lösung von Kaliumphenolat mit Kaliumpyrosulfat, das sehr rein sein muß[4]).

$$C_6H_5 \cdot OK + K_2S_2O_7 = C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + K_2SO_4.$$

Beim Erhitzen der trockenen phenolschwefelsauren Alkalisalze geht eine Umlagerung in phenolsulfosaure Salze vor sich.

$$C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2OK \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_3K\end{matrix}$$

Saure Ester der Kohlensäure, bez. ihre Salze entstehen sehr leicht durch Überleiten von trockenem Kohlendioxyd über trockene gepulverte Alkaliphenolate[5]).

$$C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 = C_6H_5 \cdot OCOONa.$$

(Über die Umlagerung dieser Salze zu Oxycarbonsäuren siehe „Carboxylgruppe" in diesem Bande.)

Ähnlich wie Kohlendioxyd reagiert auch Schwefeldioxyd unter Bildung von *sauren Estern der schwefligen Säure*[7]).

---

[1]) Merck, D. R. P. 77278; Winther, I, 31.

[2]) Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 113239, Winther, I, 32; Merck, D. R. P. 133542; Winther, I, 32. [3]) Krafft und Bourgeois, B. *25*, 474 (1892).

[4]) Baumann, B. *9*, 1715 (1876); *11*, 1907 (1878); Heymann und Königs, B. *19*, 3304 (1886).

[5]) Schmidt, J. pr. [2], *31*, 397 (1885); Hentschel, J. pr. [2], *27*, 39 (1883).

[6]) Schall, J. pr. [2], *48*, 241 (1893); Schall und Uhl, B. *25*, 1875 (1892).

Die *sauren Schwefligsäureester* entstehen in der Naphtholreihe, namentlich bei den Naphtholsulfosäuren durch Einwirkung von Natriumbisulfitlösung (spez. Gew. 1,38) und sind wichtig zur Herstellung sowohl von Amino- wie Hydroxylverbindungen (siehe daselbst). Sehr reaktionsfähig sind auch die m-Dioxyverbindungen des Benzols, z. B. Resorcin.

Diese Bisulfitverbindungen werden in neuester Zeit als Abkömmlinge der Keto-Form der Naphthole angesehen, wonach sie die Gruppe $-CH_2-C\begin{matrix}OH\\OSO_2Na\end{matrix}$ enthalten. Damit würde die große Reaktionsfähigkeit gegenüber primären Aminen zwanglos erklärbar sein[1]).

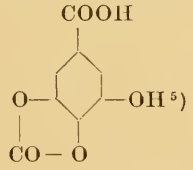
Darstellung des Schwefligsäureesters der 1,8,5-Aminonaphtholsulfosäure

(5) $HO_3S \cdot C_{10}H_5\begin{matrix}NH_2 \quad (1)\\O \cdot SO_2H \quad (8)\end{matrix}$. 100 g 1,8,5-aminonaphthol-sulfosaures Natrium, 800 g Natriumbisulfitlösung und 200 ccm Wasser werden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach wenigen Stunden ist alles verestert. Der Ester bleibt in Lösung. Ausbeute ca. 90 %[2]).

Ester der Phosphorsäure und *phosphorigen Säure*, sowie ihre Chloride entstehen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf die Phenole[3]).

Neutrale Kohlensäure-Ester der ein-, zwei- und mehrwertigen Phenole entstehen durch Einwirkung von Phosgen[4]).

Darstellung von Carbonylogallussäure



[5])

(Abb. 6.) In den 3 l-Stutzen a wird eine Lösung von 100 g krystallisierter Gallussäure in 500 ccm Aceton gebracht, die Luft mittels des Gaszuleitungsrohres b durch Wasserstoff verdrängt und durch den Tropftrichter c 800 ccm 2 n-Natronlauge (3 Mol.) zugegeben, wodurch in der Flüssigkeit zwei Schichten entstehen. Durch Einstellen in eine Kältemischung wird auf —5° abgekühlt. In das Gefäß d bringt man nun 360 ccm der käuflichen 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol, aus der man durch mehrstündiges Schütteln mit Quecksilber Spuren von freiem Chlor entfernt hat. Man bringt mittels des Rührers die Gallussäurelösung in kräftige Bewegung und stößt nun mit einem Glas-

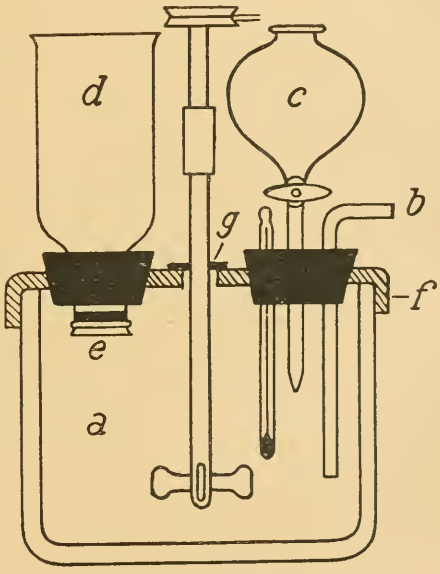


Abb. 6.
f = mit Glaserkitt aufgedichtete Bleiplatte.
g = Schicht angefeuchteten Filtrierpapiers.

[1]) P. Friedländrr, B. *54*, 620 (1921).

[2]) Bucherer, J. pr. [2], *69*, 86 (1904); C. *1904*, I, 813; D. R. P. 115335; C. *1901*, II, 1136.

[3]) Anschütz und Emery, A. *239*, 310 (1887); *253*, 120 (1889); Authenrieth, B. *30*, 2369 (1897); Wolffenstein, B. *20*, 1966 (1887); Anschütz, A. *358*, 92 (1908). — Böhringer und Söhne, D. R. P. 98522; Winther, I, 220; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 246871; Frdl. *10*, 1084; G. Richter, D. R. P. 237781; Frdl. *10*, 1099. — Griesheim Pat. Anm. F. 47349.

[4]) Heyden, D. R. P. 58129, 60716, 61848, 72806, 81375, 99057, 117346; Höchst, D. R. P. 92535; Winther, I, 208, 226, 227, 229.

[5]) E. Fischer und Freudenberg, B. *46*, 1120 (1913).

stab den Stopfen e hinab, worauf sich die Phosgenlösung rasch mit der unteren Flüssigkeit zu einer Emulsion vermischt. Nach kurzem ist die Farbe von Rotbraun in Hellbraun umgeschlagen und die vorher alkalische Lösung schwach sauer geworden. Die Gesamtflüssigkeit wird sofort dreimal mit je 500 ccm Petroläther, dem etwas Äther zugesetzt ist, im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die abgelassene trübe wässerige Lösung wird mit 45 ccm 12-n Salzsäure versetzt und in einer Kältemischung gekühlt. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Gallussäurecarbonats; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, stark abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 62 g = 60% der Theorie.

Von den *Borsäurephenylestern* bildet sich das Phenylmonoborat $C_6H_5 \cdot BO_2$ durch Erhitzen von 2 Teilen Borsäureanhydrid mit 3 Teilen Phenol neben Phenyltriborat, welch letzteres beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° in Phenylborat übergeht[1]).

Borsäureester von 1-Oxyanthrachinon entsteht durch Einwirkung von Boressigsäureanhydrid, $B(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$[2]). Letztere Verbindung erhält man aus Borsäure und Essigsäureanhydrid[3]). Sie spaltet sich mit Alkoholen zu Borsäureester und Essigsäure: mit 1-Oxyanthrachinon bildet sie *1-Oxyanthrachinonboressigester*, welcher beim Erwärmen im Vakuum in *1-Oxyanthrachinon-metaborsäureester* übergeht. 2-Oxyanthrachinone geben nur Acetyl-2-Oxyanthrachinone.

Von *Kieselsäurephenylestern* wird *Tetraphenylsilikat* $(C_6H_5)_4SiO_4$ durch Erhitzen von Phenol mit Siliciumtetrachlorid gewonnen[4]).

Die weiteren wichtigen Methoden zum **Ersatz der Hydroxylgruppe** durch **Halogen** oder die **Aminogruppe** siehe in den betreffenden Kapiteln.

---

[1]) Schiff, A. Supl. *5*, 202 (1867).
[2]) Dimroth und Faust, B. *54*, 3022 (1921).
[3]) Pictet, B. *36*, 2219 (1913); Dukelski, Z. ang. *62*, 118 (1909).
[4]) Martini und Weber, B. *16*, 1252 (1883).

Die Alkoxyl- und Oxydo-(Alkylenoxyd-)Gruppe

bearbeitet von

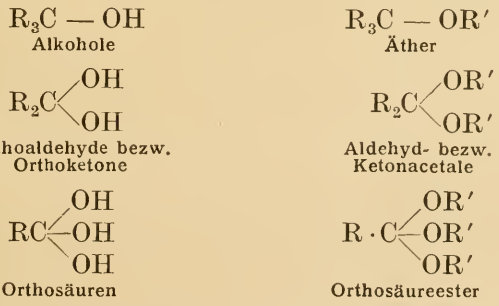
Hans Meerwein in Königsberg i. Pr.

(Literatur bis 1. 6. 1922; mit 4 Abbildungen.)

Die Alkoxylgruppe.

Die Alkoxylgruppe, — OAlk, bez. Aroxylgruppe, — OAr, ist einwertig. Sie leitet sich von der Hydroxylgruppe durch Ersatz des Wasserstoffatoms durch ein Alkyl- oder Aryl-radikal ab.

Ersetzt man in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen die Wasserstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom schrittweise durch ein, zwei und drei Hydroxylgruppen, so gelangt man zu den Alkoholen, Orthoaldehyden bez. Orthoketonen und Orthosäuren. Diesen Verbindungen entsprechen die folgenden Alkoxylverbindungen: die Äther, die Acetale und die Orthosäureester:



Vom Methan endlich leitet sich durch Ersatz der vier Wasserstoffatome durch Hydroxyle die Orthokohlensäure $C(OH)_4$ ab, der die Orthokohlensäureester $C(OR)_4$ entsprechen.

Während aber die Verbindungen, in denen zwei oder mehr Hydroxylgruppen am gleichen Kohlenstoffatom haften, mit seltenen Ausnahmen nicht existenzfähig sind, sondern unter Wasserabspaltung in die Carbonylverbindungen: Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren übergehen, besteht diese Beschränkung nicht für die Alkoxylgruppe. Es können zwei oder mehr Alkoxylgruppen mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sein, ohne daß dadurch die Existenzfähigkeit der Verbindungen aufgehoben, oder ihre Beständigkeit wesentlich vermindert wird.

Eine weitere wichtige Klasse von Alkoxylverbindungen sind die Säureester, speziell die Carbonsäureester. Da dieselben jedoch sowohl hinsichtlich ihrer Darstellungsmethoden, als auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Umwandlungen von den typischen Alkoxylverbindungen, den Äthern, Acetalen und Orthosäureestern abweichen, werden sie im vorliegenden Kapitel nicht abgehandelt, sondern im Anschluß an die Carbonsäuren in einem besonderen Abschnitt des Kapitels „die Carboxylgruppe" besprochen.

Über die Einteilung des Stoffes siehe das Inhaltsverzeichnis.

A. Äther.

I. Darstellung von Äthern.

1. Darstellung von Äthern durch Alkylierung.

Unter Alkylierung bez. Arylierung versteht man den Ersatz eines Wasserstoffatoms, im vorliegenden Falle des Hydroxylwasserstoffatoms in Alkoholen oder Phenolen durch ein Alkyl- oder Aryl-radikal. Diese wichtigste Darstellungsmethode von Äthern läßt verschiedene Ausführungsformen zu:

a) Alkylierung unter Wasserabspaltung,
b) Alkylierung unter Halogenwasserstoffabspaltung,
c) Alkylierung durch doppelte Umsetzung,
d) Alkylierung mittels Diazomethan,
e) Alkylierung mittels Chlorkohlensäureestern,
f) Alkylierung mittels quartärer Ammoniumbasen.

a) Alkylierung unter Wasserabspaltung.

Die Reaktion vollzieht sich nach dem allgemeinen Schema:

$$R \cdot OH + HO \cdot R' = R \cdot O \cdot R' + H_2O.$$

Ätherifizierung ohne Katalysator. Nur in wenigen Alkoholen ist die Hydroxylgruppe derart locker gebunden, daß schon beim längeren Erhitzen für sich oder mit anderen Alkoholen Ätherbildung unter Wasseraustritt erfolgt.

So gehen *Benzhydrol*[1]) $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$ sowie das analog gebaute *Fluorenol*[2]) $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot OH$, wenn man sie längere Zeit unter gewöhnlichem Druck sieden läßt, in *Benzhydryläther* $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$ bez. *Fluorenäther* $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot O \cdot CH\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}$ über. Noch leichter erfolgt die Ätherbildung beim *Triphenylcarbinol* und seinen Derivaten. So wird das *Tetramethyl-diaminotriphenylcarbinol*, die Farbbase des Malachitgrüns, durch Kochen mit Alkohol, ja sogar schon durch längeres Stehenlassen der alkoholischen Lösung leicht ätherifiziert[3]).

---

[1]) Linnemann, A. *133*, 14 (1865); Stobbe, B. *34*, 1967, Anm.; Knoevenagel und Heckel, B. *36*, 2823 (1903); Nef, A. *298*, 235 (1897).

[2]) Barbier, A. ch. [5], *7*, 507 (1876).

[3]) Möhlau und Heinze, B. *35*, 361 (1902); O. Fischer, A. *206*, 132 (1881); B. *33*, 3356 (1900); vgl. ferner Mamontoff, C. 1897, II, 408; Meyer und Saul, B. *26*,

Ätherifizierung mit Katalysatoren. In den weitaus meisten Fällen ist zur Umwandlung der Alkohole in die Äther die Anwendung eines die Wasserabspaltung befördernden Mittels erforderlich. Als Katalysatoren für den Ätherifizierungsprozeß finden Verwendung: Schwefelsäure, Salzsäure, einzelne organische Sulfosäuren wie Benzol- und Toluolsulfosäure und Methionsäure[1]), ferner Phosphorsäure[2]), Arsensäure[3]), Borsäure[4]), sowie saure und leicht hydrolysierbare oder dissoziierbare Salze wie Kaliumbisulfat[5]), Eisenchlorid[6]), Aluminiumsulfat, Chlorzink, Chinolinchlorhydrat[7]) u. a.[8]).

Ätherifizierung mittels Schwefelsäure und Salzsäure. Aliphatische Äther. Unter diesen Katalysatoren spielt die Schwefelsäure weitaus die wichtigste Rolle. Die Reaktion verläuft in diesem Falle in zwei Phasen. Es entstehen zunächst aus Alkohol und Schwefelsäure Wasser und Alkylschwefelsäuren. Letztere reagieren alsdann bei höherer Temperatur mit einem zweiten Molekül Alkohol unter Wiedererzeugung der Schwefelsäure und Bildung von Äthern[9]), z. B.:

$$C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4 = C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O;$$
$$C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5OH = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2SO_4.$$

Darstellung von Äthyläther. In einem mit Tropftrichter und absteigendem Kühler verbundenen ½ l-Kolben erwärmt man ein Gemisch von 2 Gew.-T. Alkohol und 9 Gew.-T. konz. Schwefelsäure bei eingesenktem Thermometer auf 140—145°. In dem Maße, als der Äther abdestilliert, läßt man aus dem Tropftrichter Alkohol nachfließen. Man kann im ganzen etwa die sechsfache Menge des ursprünglich in der Mischung enthaltenen Alkohols in Äther umwandeln. Das Destillat wird mit Wasser und etwas Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Ein Zusatz von wasserfreiem Aluminiumsulfat erleichtert nach Senderens[10]) die Ätherbildung, die aldann schon bei 110° beginnt. Das Aluminiumsulfat wirkt als Katalysator, in dem intermediär ein Doppelsalz der Äthylschwefelsäure $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4HC_2H_5$ entsteht. Den gleichen Effekt scheint auch Bleisulfat hervorzubringen[11]).

Das vorbeschriebene Ätherifizierungsverfahren liefert günstige Resultate nur beim Methyl-[12]), Äthyl- und Propyl-alkohol. Höher molekulare Alkohole fallen unter diesen Bedingungen meist völliger Zersetzung unter gleichzeitiger Olefinbildung anheim[13]). In diesen Fällen gelingt jedoch die

---

1278 (1893); Decker und Fellenberg, A. *356*, 317 (1907); Rosenstiehl, C. r. *120*, 192 (1895); Herzig und Wengraf, M. *22*, 601 (1901); Werner, B. *34*, 3302 (1901); Sabatier und Murat, C. r. *158*, 534 (1914).

[1]) Schroeter und Sondag, B. *41*, 1921 (1908); Schroeter, A. *418*, 200 (1918). [2]) Sabatier und Mailhe, Bl. [4], *1*, 521 (1907).

[3]) Boullay und Gilberts, P. *44*, 270 (1813).

[4]) Ebelmen, A. *57*, 328 (1846).

[5]) Wallach und Wüsten, B. *16*, 151 (1883); Merz und Strasser, J. pr. [2], *61*, 109 (1900).

[6]) Oddo, C. 1901, II, 180; Oddo und Cusmano, C. 1904, I, 922.

[7]) van Hoove, C. 1907, I, 235; 1908, II, 292.

[8]) Vgl. die Zusammenstellung der zur Ätherbildung verwendeten Substanzen: Kekulé, Lehrb. d. org. Ch., Bd. I, 408 [1861]; Nef, A. *318*, 55 (1901).

[9]) Williamson, A. ch. [3], *40*, 98 (1854).

[10]) C. r. *151*, 392 (1910). [11]) Schlatter, C. *1921*, I, 349.

[12]) Darstellung von Methyläther siehe Kriechbauer, B. *7*, 699 (1874); Tellier, Bl. [2], *22*, 226 (1874). [13]) Norton und Prescott, Am. *6*, 241 (1885).

Ätherifizierung häufig gut bei Verwendung kleiner Mengen konzentrierter[1]) oder größerer Mengen mäßig verdünnter (ca. 85%iger[2]) Schwefelsäure.

Darstellung von Diamyläther[3]). 80 g konz. Schwefelsäure und 800 g Amylalkohol werden gemischt und bei eingesenktem Thermometer in einem Claisenschen Kolben mit hohem Ansatz zum gelinden Sieden erhitzt. Die Temperatur steigt allmählich, während ein Gemisch von Wasser, Amylalkohol und gebildetem Amyläther abdestilliert. Die Erhitzungsdauer beträgt 7 Stunden, die Temperatur des Gemisches steigt bis auf 140°. Das Destillat wird mit Wasserdampf destilliert, getrennt, getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 484 g. Die Methode versagt beim Isobutylalkohol.

Sehr leicht werden Benzylalkohol und dessen Substitutionsprodukte beim Erhitzen mit sehr kleinen Mengen Schwefelsäure in die entsprechenden Äther verwandelt[4]). *Benzoin* $C_6H_5 \cdot CH(OH)CO \cdot C_6H_5$ wird schon durch Sättigen seiner alkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure glatt ätherifiziert[5]).

Phenoläther. Die Darstellung gemischt aliphatisch-aromatischer Äther durch direkte Ätherifizierung von Phenolen mit Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure besitzt nur einen beschränkten Anwendungsbereich. *Phenol* selbst wird durch alkoholische Schwefelsäure nur in ganz geringem Umfange ätherifiziert[6]). Selbst die stark saure, den Carbonsäuren in vieler Hinsicht ähnliche *Pikrinsäure* bleibt beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure selbst auf hohe Temperaturen (150—200°) vollkommen unverändert[7]). Eine Ausnahme bildet das *Phloroglucin*, das sich durch Alkohol und Salzsäure in Di-, z. T. sogar in Trialkyläther überführen läßt[8]).

Auffallend leicht gelingt dagegen die Ätherifizierung mit Alkohol und Salzsäure oder Alkohol und Schwefelsäure bei einigen Phenolen der Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe[9]).

Darstellung von α-Naphtholmethyläther[10]). 25 g α-Naphthol werden mit 25 g absolutem Methylalkohol und 10 g konz. Schwefelsäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler im Ölbad auf 125° erhitzt. Es empfiehlt sich, die Operation unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule vorzunehmen. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, die ölige Schicht zur Entfernung von etwas unangegriffenem Naphthol mit verdünntem Alkali gewaschen und dann rektifiziert. Kp. 258°. Man erhält so mindestens eine dem angewandten Naphthol gleiche Gewichtsmenge Äther, also fast die theoretische Ausbeute. Noch leichter wird β-Naphthol ätherifiziert.

Darstellung der Diäthyläther des 1,5-Dioxyanthracens (Rufol) und 1,8-Dioxyanthracens (Chrysazol). In die 50—60° warme Lösung von Rufol bez. Chrysazol wird ein lebhafter Strom trockener Salzsäure eingeleitet. Nach ½ Stunde fällt der Äther in Krystallen aus, und nach 1 Stunde ist die Ätherbildung beendet. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit verdünntem Alkali gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. Ausbeute 70%.

---

[1]) Mamontoff, C. 1897, II, 408; Southerdon, C. 1904, II. 18.

[2]) Peter, B. *32*, 1418 (1899).

[3]) Schroeter und Sondag, B. *41*, 1924 (1908).

[4]) Fileti, B. *18*, Ref. 150 (1885); Meisenheimer, B. *41*, 1421 (1908).

[5]) Fischer, B. *26*, 2412 (1893).

[6]) Armstrong, Soc. *77*, 44 (1900).

[7]) Brühl, B. *25*, 1795 (1892). Orthoameisensäureester ätherifiziert dagegen die Pikrinsäure analog den Carbonsäuren sehr leicht (Walther, J. pr. [2], *91*, 258 (1914)).

[8]) Will und Abrecht, B. *17*, 2107; Will, B. *21*, 603 (1888); Herzig und Kaserer, M. *21*, 875 (1900); Mauthner, J. pr. [2], *87*, 408 [1913]; Freudenberg, B. *53*, 1425 (1920).

[9]) Japp und Findlay, Soc. *71*, 1122 (1897).

[10]) Gattermann, A. *244*, 72 (1888); vgl. Witt und Schneider, B. *34*, 3173 (1901).

Bei gleicher Behandlung werden Phenol, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol nicht verändert; beim *β-Naphthol* beträgt die Ausbeute an Äther 40%, beim *α-Anthrol* 70%, beim *β-Anthrol* nahezu 100% der Theorie[1]).

Hydroxylierte Anthrachinone zeigen die leichte Ätherifizierbarkeit nicht.

Aus *1,4-Dioxynaphthalinen* lassen sich durch Behandlung mit 18%iger alkoholischer Salzsäure in der Kälte oder durch Kochen mit 3%iger alkoholischer Salzsäure leicht die Monoalkyläther gewinnen[2]). Über die Alkylierung des 2,7-Dioxynaphthalins siehe Bamberger, A. 257, 42 (1890).

Substitution in o-Stellung zur Hydroxylgruppe scheint die Ätherifizierung in ähnlicher Weise zu beeinträchtigen, wie die Esterbildung bei den Carbonsäuren[3]).

Glycerinmonoaryläther sind durch 10—20stündiges Erhitzen von 1 Teil Phenol und 2 Teilen Glycerin und 1 Teil entwässertem Natriumacetat auf 200—210° erhalten worden. Besonders leicht reagieren o-Kresol und die beiden Naphthole, bei denen sich eine Ausbeute von 35—40% erzielen läßt[4]).

Rein aromatische Äther. Die direkte Überführung der Phenole in rein aromatische Äther gelingt nur in recht geringem Umfange. So liefert Phenol beim Erhitzen mit Chlorzink Diphenyläther $(C_6H_5)_2O$ nur in einer Ausbeute von 5—6%[5]). β-Naphthol 7—8 Stunden mit der 15—20fachen Menge 50%iger Schwefelsäure gekocht, liefert etwa 35% β-Dinaphtyläther[6]). Beim α-Naphthol ist die Ausbeute geringer.

Ätherifizierung mittels organischer Sulfosäuren. Die bei der Ätherdarstellung mittels konz. Schwefelsäure in der Regel auftretenden störenden Nebenreaktionen: Reduktion der Schwefelsäure zu SO_2, Verkohlung, Bildung von Sulfonen und Sulfonsäuren[7]), lassen sich vermeiden, wenn man die Schwefelsäure durch organische Sulfosäuren, z. B. Benzol-, Toluol- oder Naphthalinsulfosäure ersetzt[8]). Die Reaktion wird derart ausgeführt, daß man den Alkohol durch eine 25—30 cm hohe, in einem Reagierzylinder befindliche Schicht von geschmolzener, auf 135—140° erhitzter Benzolsulfosäure hindurchstreichen läßt. Es destilliert ein Gemisch von Wasser und Äther ab. Nach diesem Verfahren lassen sich bei Verwendung eines Alkohol-Phenolgemisches auch Phenylalkyläther gewinnen[9]), ohne daß die Methode jedoch bisher praktische Bedeutung erlangt hat.

Den obigen Sulfosäuren ähnlich wirkt auch die *Methionsäure* $CH_2(SO_3H)_2$[10]).

Über Darstellung von Äthern durch Überleiten von Alkoholen, Phenolen oder Phenolalkoholgemischen in dampfförmigem Zustand über geeignet erhitzte Kontaktstoffe, wie Aluminiumoxyd, Alaun, Thoriumoxyd, siehe unter „Katalyse", Bd. II, S. 455.

---

[1]) Lampe, B. *42*, 1416 (1909); vgl. auch Liebermann und Hagen, B. *15*, 1427 (1882); Dienel, B. *38*, 2864 (1905). [2]) D. R. P. 173730.

[3]) Davis, Soc. *77*, 33 (1900).

[4]) Zivkovic, M. *29*, 951 (1908).

[5]) Merz und Weith, B. *14*, 187 (1881).

[6]) Graebe, A. *209*, 147 (1881). [7]) Prunier, C. 1897, II. 340.

[8]) Krafft, B. *26*, 2829 (1893); D. R. P. 69115.

[9]) D. R. P. 76574.

[10]) Schroeter und Sondag, B. *41*, 1921 (1908); Schroeter, A. *418*, 200 (1918).

b) Alkylierung unter Halogenwasserstoffabspaltung.

Erhitzt man Alkohole mit Alkylhaloiden auf 200°, so entstehen Äther und Halogenwasserstoff, deren Menge durch die Umkehrbarkeit der Reaktion

$$RHlg + R'OH \rightleftarrows ROR' + HHlg$$

begrenzt ist[1]). Entfernt man den entstehenden Halogenwasserstoff durch Zusatz einer tertiären Base, z. B. Triäthylamin[2]) oder Pyridin[3]), so gelingt es, die Reaktion vollständiger zu gestalten. So entsteht der *tert. Butyläthyläther* $(CH_3)_3C \cdot O \cdot C_2H_5$ durch fünfstündiges Erhitzen von 1 Vol. tert. Butylbromid, 1½ Vol. Triäthylamin und 2½ Vol. absolutem Alkohol auf 100°.

Bei manchen Halogenverbindungen, in denen das Halogen besonders locker gebunden ist, erfolgt der Austausch desselben durch Alkoxyl bei der Einwirkung von Alkoholen mit überraschender Leichtigkeit. Hierher gehören die von Zincke und Auwers[4]) untersuchten sog. Pseudophenolhaloide, das sind die Halogenwasserstoffester der Oxybenzylalkohole, sowie die ihnen nahe verwandten Halogen- und Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Olefinphenoläther, deren Doppelbindung dem aromatischen Kern benachbart ist[5]); z. B. das *Isosafrol-dibromid* $(CH_2O_2:)C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, das *α-Brom-dihydro-anethol*[6]) $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$, das *p-Methoxy-chlorbenzyl-dibenzyl-keton*[7]) $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$ u. a. m.

Diese Halogenverbindungen, bei denen das dem aromatischen Kern benachbarte Halogenatom das reaktionsfähige ist, gehen beim Auflösen in Alkohol und kürzerem oder längerem Erwärmen, häufig aber schon in der Kälte, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in die entsprechenden Äther über.

Eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zeigen das o- und p-*Nitrobenzylchlorid*[8]), die beim Erhitzen mit einem großen Alkoholüberschuß auf 110° die Nitrobenzyläther liefern; ferner die Diphenyl- und Triphenylhalogenmethane, sowie eine Reihe analog konstituierter Verbindungen, z. B. *Triphenylchlor-* und *-brommethan*[9]), *Diphenylbromessigsäure*[10]) $(C_6H_5)_2CBr \cdot CO_2H$, *Isoamylanthron-chlorid* und *-bromid*[11]) $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle CBr \cdot C_5H_{11}$, *Indendibromid*[12]) $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CHBr}\rangle CHBr$ u. a.

c) Alkylierung durch doppelte Umsetzung.

Diese gebräuchlichste Methode zur Darstellung von Alkoxyl- und Aroxylverbindungen beruht auf der Wechselwirkung der Metallalkoholate und -phenolate mit neutralen anorganischen Säureestern:

$$R \cdot OMe + Ac \cdot R' = ROR' + Me \cdot Ac.$$

---

[1]) Reynoso, A. *101*, 103 (1857); Nef, A. *318*, 56 (1901).
[2]) Reboul, J. *1881*, 409. [3]) Henry, C. 1904, I, 1065.
[4]) Vgl. Auwers, B. *34*, 4256 (1901); *39*, 3160 (1906).
[5]) Vgl. P. Hoering, B. *37*, 1542 (1904); *38*, 3458, 3464 (1905); Werner, B. *39*, 27 (1906). [6]) Orndorff und Morton, Am. *23*, 183 (1900).
[7]) Hertzka, M. *26*, 227 (1905). [8]) Errera, G. *18*, 232 (1888); D.R.P. 136680.
[9]) Friedel und Crafts, A. ch. [6], *1*, 502 (1884); Hemilian, B. *7*, 1208 (1874).
[10]) Meerwein, A. *396*, 262 (1913). [11]) Jüngermann, B. *38*, 2868 (1905).
[12]) Kraemer und Spilker, B. *23*, 3280 (1890); Spilker, B. *26*, 1541 (1893).

Als Alkoholate bez. Phenolate finden die Alkali- und Silbersalze, als Säureester die Halogenalkyle, Dialkylsulfate, Arylsulfonsäureester und alkylschwefelsauren Salze hauptsächlich Verwendung.

a) Alkylierung mit Halogenalkylen.

Die Umsetzung der Halogenalkyle mit den Alkali-alkoholaten und -phenolaten

$$RONa + R'Hal = ROR' + NaHal$$

ist, seit ihrer Entdeckung durch Williamson[1]), lange Zeit, bis zu ihrer teilweisen Verdrängung durch die Dialkylsulfate, die klassische Methode gewesen, nach der die größte Mehrzahl der aliphatischen und aromatischen Äther und Alkoxylverbindungen dargestellt worden sind.

Unter den Halogenalkylen spielen die Jodalkyle (Jodmethyl und Jodäthyl) infolge ihrer größeren Reaktionsfähigkeit die wichtigste Rolle, dann folgen die Bromalkyle (insbesondere das Bromäthyl), schließlich die Chloralkyle, die, abgesehen vom Benzylchlorid, im Laboratorium wenig Verwendung finden, da sie infolge ihrer gasförmigen Beschaffenheit das Arbeiten in Druckgefäßen erfordern; außerdem sind sie wegen der größeren Haftintensität des Chlors sehr viel weniger zu doppelten Umsetzungen geeignet.

Daß man unter besonderen Bedingungen auch mit Chlormethyl in offenen Gefäßen methylieren kann, zeigte Vincent[2]), der Anisol durch Überleiten von Chlormethyl über auf 180—200° erhitztes Phenolnatrium bereitete.

Über die Darstellung der Halogenalkyle siehe unter Halogengruppe.

Für die Verwendung des Jodmethyls ist es wichtig, daß sich das bei der Umsetzung mit Alkalialkoholaten bildende Jodalkali mittels Dimethylsulfat in einfacher Weise wieder in Jodmethyl zurückverwandeln läßt:

$$SO_2(OCH_3)_2 + KJ = CH_3J + SO_2\begin{matrix}OK\\OCH_3\end{matrix}.$$

Darstellung von Jodmethyl aus Jodkalium und Dimethylsulfat[3]). Man löst 100 g Jodkalium in 100 ccm Wasser und läßt unter schwachem Erwärmen 80 g Dimethylsulfat zufließen. Das Jodmethyl destilliert sofort rein ab. Ausbeute 79 g.

Durch Erwärmen mit Jodkalium oder besser Jodnatrium in alkoholischer oder Acetonlösung gehen die Chlor- und Bromalkyle in Jodalkyle über. Man kann daher die geringe Reaktionsfähigkeit der Chlor- und Bromalkyle durch einen Zusatz von Jodalkali erhöhen. Dabei genügt es, erheblich weniger als die molekulare Menge des Jodids anzuwenden (etwa $^1/_{10}$—$^1/_5$ der Theorie), da dasselbe ja im Verlaufe der Umsetzung stets regeneriert wird, seine Konzentration also praktisch sich nicht verändert[4]).

Die Reaktionsfähigkeit der Halogenalkyle hängt nicht nur von dem Halogen, sondern auch in hohem Grade von der Natur der mit demselben verbundenen Alkylgruppe ab. Sehr geeignet zu doppelten Umsetzungen

---

[1]) Williamson, A. *77*, 37 (1851); *81*, 73 (1852).
[2]) Vincent, Bl. [2], *40*, 106 (1883).
[3]) Weinland und Schmidt, B. *38*, 2327 (1905).
[4]) Wohl, B. *39*, 1951 (1906).

sind die Allyl- und Benzylhaloide[1]), auch das Epichlorhydrin[2]) ist auffallend reaktionsfähig. Dagegen ist das an einem doppelt gebundenen C-Atom stehende Halogen nur schwer austauschbar. Über Umsetzungen mit aromatischen Halogenverbindungen siehe unten.

Zur **Darstellung aliphatischer Äther oder Alkoxylverbindungen** erhitzt man das betreffende Alkali-alkoholat in trockener Form, bez. in einem indifferenten Lösungsmittel suspendiert, oder in einem Überschuß des gleichen Alkohols gelöst[3]), mit dem Halogenalkyl auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung oder in geschlossenen Gefäßen.

An Stelle des Alkoholats kann häufig mit dem gleichen Erfolg eine Auflösung von Ätzalkali in dem betreffenden Alkohol verwendet werden[4]).

Darstellung von Isobutyläthyläther[5]). 9 g Natrium werden unter Erwärmen in reinem Isobutylalkohol aufgelöst und der überschüssige Alkohol im Wasserstoffstrom durch Erhitzen bis auf 180° abdestilliert. Das zurückbleibende Natriumisobutylat wird rasch gepulvert und im geschlossenen Rohr mit 60 g Jodäthyl etwa 7 Tage auf 75° erhitzt, bis alles Jodäthyl umgesetzt ist. Beim Öffnen des Rohres entweicht etwas Isobutylen. Der entstandene Isobutyläthyläther wird aus dem Rohr abdestilliert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich über Natrium destilliert. Kp. 79—80°. Ausbeute gut.

Man verwendet in diesem und ähnlichen Fällen alkoholfreies Natriumalkoholat, weil der Äther nur schwer von überschüssigem Alkohol zu trennen ist. Behandlung mit metallischem Natrium bedingt wegen der gelatinösen Beschaffenheit der Alkoholate meist bedeutende Verluste. Primäre Alkohole lassen sich oft gut durch Behandeln mit pulverisiertem, wasserfreiem Chlorcalcium entfernen[6]).

Daß das obige Verfahren in gleicher Weise für die Darstellung von Äthern mehrwertiger Alkohole sowie komplizierteren Alkoxylverbindungen verwendbar ist, zeigen folgende Beispiele:

Darstellung von Glykolmonoäthyläther[7]). 15 g Natrium werden in 120 g Glykol gelöst, 95 g Jodmethyl hinzugegeben, erwärmt bis die Jodmethylschicht verschwunden ist und das Erwärmen dann noch einige Stunden fortgesetzt. Beim Destillieren des Reaktionsgemisches gehen zunächst einige Tropfen unverbrauchten Jodmethyls über, dann zwischen 110 und 130° 55 g Glykolmonoäthyläther, der bei nochmaliger Destillation bei 124—125° siedet.

Darstellung von Äthoxyacetal, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Während sich Chloracetal mit Natriumäthylat erst beim Erhitzen auf 150° im Autoklaven umsetzt (Lieben, A. *146*, 196 (1868); Leuchs und Geiger, B. *39*, 2645 (1906)), reagiert Bromacetal schon bei Wasserbadtemperatur[8]).

40 g Natrium werden in 500 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und hierauf unter beständigem Umschwenken des Kolbens 120 ccm Alkohol abdestilliert. Zum erkalteten Gemisch fügt man 300 g Bromacetal und erhitzt nach Ablauf der ersten Einwirkung 24 Stunden auf dem Wasserbade. Hierauf wird in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung liefert 170 g einer bei 58—63° unter 11 mm siedenden Fraktion, die nach zweistündigem Kochen über Natrium und nochmaliger Destillation reines Äthoxyacetal vom Kp. 57—58° liefert.

---

[1]) Conrad und Brückner, P. Ch. *4*, 631 (1889).

[2]) Boeseken, R. *34*, 102 (1915). [3]) Dobriner, A. *243*, 1 (1888).

[4]) Guthrie, A. *105*, 38 (1858); Chancel, A. *151*, 304 (1869); Nef, A. *318*, 7 (1901). [5]) Lippert, A. *276*, 160 (1893).

[6]) Linnemann, A. *161*, 37 (1872).

[7]) Vgl. auch Würtz, A. ch. [3], *55*, 429 (1859); Demole, B. *9*, 745 (1876); Noyes, Am. *19*, 767 (1877) (Äther des Trimethylenglykols); Grün und Bockisch, B. *41*, 3471 (1908) (Glycerinmonomethyläther). [8]) Späth, M. *36*, 5 (1915).

Einige Schwierigkeit bereitet häufig die Darstellung der Natriumverbindung, da die höher molekularen Alkohole, besonders die sekundären und tertiären nur schwer mit Natrium reagieren. In diesen Fällen verwendet man mit Vorteil Kalium oder die flüssige Kalium-Natriumlegierung (2 Teile Kalium auf 1 Teil Natrium), wobei das Kalium vor dem Natrium aufgezehrt wird. So wird zur Darstellung des Terpineolmethyläthers 1 Mol. kryst. Terpineol in der dreifachen Menge Toluol gelöst und mit der Kalium-natriumlegierung, hergestellt aus etwas mehr als 1 Atom Kalium und der Hälfte des Gewichts Natrium, 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Entfernung des zurückbleibenden Natriums wird wie oben mit Jodmethyl umgesetzt[1]).

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Halogenverbindungen mit höherer Kohlenstoffatomzahl, besonders bei solchen mit sekundärem oder tertiärem Alkylradikal, entstehen neben den Äthern unter Halogenwasserstoffabspaltung ungesättigte Verbindungen, wobei gleichzeitig eine äquivalente Menge des Natriumalkoholats unter Rückbildung des Alkohols zersetzt wird[2]), z. B.:

$$CH_3 \cdot CH_2ONa + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3 = CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CH_2OH + NaBr.$$

Man wird daher bei der Darstellung gemischter Äther oder Alkoxylverbindungen mit sekundären oder tertiären Alkylradikalen nach Möglichkeit darauf zu achten haben, daß das sekundäre oder tertiäre Radikal, das in Reaktion treten soll, nicht als Halogenverbindung, sondern in Form des Alkoholats zur Anwendung gelangt.

Da die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung bei den Jodiden am größten, bei den Chloriden am kleinsten ist[3]), ist es bei Alkylierungen mit höhermolekularen Alkylhaloiden häufig zweckmäßig, trotz ihrer geringeren Reaktionsfähigkeit die Bromide oder Chloride zu verwenden. Auch ist in diesen Fällen die Reaktionstemperatur möglichst niedrig zu halten. Unter Umständen läßt sich die Olefinbildung auch dadurch vermeiden, daß man an Stelle der Alkalialkoholate die Magnesiumalkoholate verwendet; vgl. die Darstellung der Cholesterinäther: Diels und Blumberg, B. *44*, 2847 (1911).

Die Darstellung der Phenoläther erfolgt in der Weise, daß man die Phenole in der berechneten Menge alkoholischer, seltener wässeriger[4]) Natron- oder Kalilauge löst und mit einem geringen Überschuß an Halogenalkyl bis zum Eintritt neutraler Reaktion am Rückflußkühler erwärmt, oder in geschlossenen Gefäßen erhitzt. In einzelnen Fällen, speziell bei den Nitrophenolen, erweist sich die Verwendung trockener Alkaliphenolate als vorteilhaft[5]).

Die Entfernung der unangegriffenen Phenole von den gebildeten Phenoläthern bereitet bei schwach sauren Phenolen häufig Schwierig-

---

[1]) Baeyer, B. *26*, 826, 2560 (1893); vgl. Brühl, B. *24*, 3375, 3377 (1891).

[2]) Reboul, C. r. *108*, 39, 62 (1889); Lippert, A. *276*, 155 (1893).

[3]) Brussof, P. Ch. *34*, 129 (1900); Nef, A. *309*, 128 (1899); *318*, 1 (1901).

[4]) Wassermann, A. *179*, 375 (1875); Vorländer, A. *280*, 205 (1894); Boeseken, R. *34*, 102 (1915).

[5]) Spiegel und Sabbath, B. *34*, 1935; Erdmann, Org. Präparate, S. 379.

keiten[1]). Nach einem Vorschlage von Claisen[2]) schüttelt man in diesen Fällen die ätherische oder besser petrolätherische Lösung des Reaktionsgemisches mit einer konzentrierten wässerig-methylalkoholischen Kalilauge aus, bis dieselbe nichts mehr aufnimmt. Man bereitet diese Lauge durch Auflösen von 350 g Ätzkali in 250 ccm Wasser und Auffüllen mit Methylalkohol auf 1 l. Sie extrahiert rasch und vollständig, ohne trotz ihres Methylalkoholgehaltes neutrale Produkte aufzunehmen. Konzentrierte wässerige Kalilauge hat den Nachteil, daß die entstehenden Kalisalze in ihr häufig ganz unlöslich sind, so daß diese sich entweder als Ölschicht zwischen dem Äther und der Kalilauge abscheiden oder, falls sie in Äther löslich sind, in diesem gelöst bleiben.

Darstellung von Phenetol. 2,3 g Na werden in 30 ccm Alkohol gelöst, nach dem Erkalten mit 9,4 g Phenol und 20 g Jodäthyl versetzt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird das Phenetol mit Wasser gefällt, mit Äther aufgenommen, durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von unangegriffenem Phenol befreit, getrocknet und destilliert. Kp. 169—172°.

Auch bei komplizierten Phenolen gelingt die Alkylierung glatt, wie die folgende Äthylierung eines Farbstoffes zur Erhöhung der Alkali- und Seifenechtheit zeigt:

Darstellung von Kongoorange R[3]). 65 kg des aus Benzidin + β-Napthylamindisulfosäure R + Phenol entstehenden Disazofarbstoffes werden in 250 l Wasser unter Zusatz von 12 kg Ätznatron und 5 kg Soda gelöst und nach Zugabe von 250 l Alkohol und 15 kg Bromäthyl 6 Stunden unter Rückfluß auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen.

Eine sehr elegante Modifikation der Phenolalkylierung wurde von Claisen angegeben[4]). Das betreffende Phenol wird in einem geeigneten Lösungsmittel, am besten Aceton, mit fein gepulvertem Kaliumcarbonat und dem Halogenalkyl auf dem Wasserbad gekocht, bis die Umsetzung beendet ist:

$$ROH + R'Hlg + K_2CO_3 = ROR' + KHlg + KHCO_3.$$

Von Kaliumcarbonat und Halogenalkyl wird eine Kleinigkeit mehr genommen, als die Theorie verlangt, von Aceton ungefähr das gleiche Gewicht wie vom angewandten Phenol oder soviel, daß mit dem zunächst sich bildendem Kaliumsalz des Phenols ein dicker Brei entsteht; zuviel Aceton ist zu vermeiden, da die Mischung dann sehr stark stößt. Bei Umsetzungen, die weniger leicht erfolgen, kann das Aceton durch das höher siedende Methyläthylketon ersetzt werden. Nicht anwendbar ist Aceton bei den Phenolaldehyden, da es sich mit diesen zum Teil kondensiert, statt seiner muß Alkohol genommen werden.

Die Methode gelingt nur bei nicht zu stark sauren Phenolen. Auch Isonitrosoketone, weniger glatt Oxime, lassen sich unter den gleichen Bedingungen alkylieren.

Darstellung von Phenylallyläther[5]), $C_6H_5O \cdot C_3H_5$. 188 g Phenol, 242 g Allylbromid, 280 g Kaliumcarbonat und 300 g Aceton werden 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht,

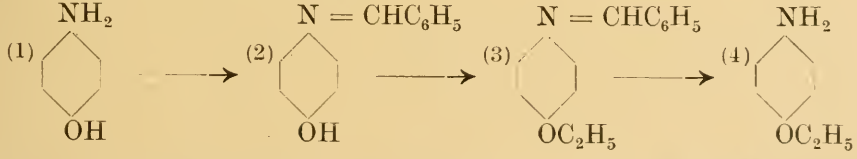
---

[1]) Witt und Schneider, B. *34*, 3173 (1901).
[2]) Claisen, A. *418*, 96 (1918); vgl. Auwers, A. *421*, 89 (1920).
[3]) D. R. P. 52328; vgl. D. R. P. 42466, 54084.
[4]) Claisen, A. *401*, 29 (1913). [5]) Claisen, A. *418*, 78 (1919).

wobei die anfangs dünnflüssige Masse sich rasch zu einem steifen Brei von Bromkalium verdickt. Nach dem Erkalten gibt man Wasser und Äther zu, schüttelt zweimal mit verdünnter Natronlauge aus, trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert im Vakuum. Ausbeute 230 g (86%).

In Verbindungen, die gleichzeitig Phenol- und Alkoholhydroxyle enthalten, werden zunächst die Phenolhydroxyle alkyliert. p-Oxybenzylalkohol liefert Anisalkohol[1]) $CH_3O[1]C_6H_4[4]CH_2OH$, o-Oxybenzylalkohol (Saligenin) den Saligeninmethyläther[2]), Morphin das Kodein[3]). Handelt es sich darum, das alkoholische Hydroxyl allein zu alkylieren, so ist es notwendig, das Phenolhydroxyl durch Einführung eines geeigneten Substituenten vor der Alkylierung zu schützen. Bewährt hat sich in dieser Hinsicht die Einführung der *Methoxymethylgruppe* $CH_3O \cdot CH_2$ — (mittels des Monochlormethyläthers), da dieselbe als acetalartige Gruppe gegen Alkalien recht beständig ist, durch verdünnte Säuren dagegen leicht unter Bildung von Formaldehyd und Methylalkohol gespalten wird. Um den entstehenden Formaldehyd unschädlich zu machen, hydrolysiert man den Methoxymethyläther zweckmäßig mit schwefliger Säure[4]).

In ähnlicher Weise muß bei der Darstellung von Aminophenoläthern durch Alkylierung von Aminophenolen die Aminogruppe zur Vermeidung der Stickstoffalkylierung in geeigneter Weise festgelegt werden. Dies geschieht beispielsweise bei der Gewinnung des p-Phenetidins (1) in der Weise, daß man das p-Aminophenol durch Kondensation mit Benzaldehyd in die Benzylidenverbindung (2) verwandelt, diese in gewöhnlicher Weise mittels Bromäthyl und Alkali äthyliert und das entstehende Benzyliden-p-phenetidin (3) durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Benzaldehyd und Phenetidin (4) spaltet[5]):



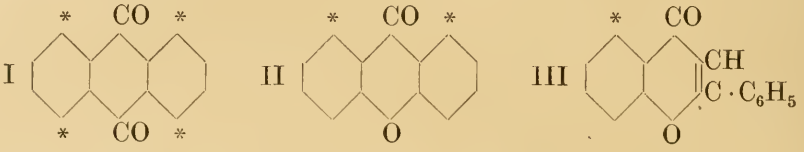
Bei den mehrwertigen Phenolen, in denen zwei Hydroxyle zueinander in m-Stellung stehen, wie im Resorcin, Orcin, Diresorcin, Oxyhydrochinon und Pyrogallol verläuft nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel[6]) die Alkylierung mit Alkali und Jodalkyl insofern anormal, als neben den normalen Phenoläthern C-Alkylderivate entstehen, welche sich von den tautomeren Formen der Phenole, den Ketodihydro- bez. Diketotetrahydro-benzolen ableiten. Aus dem Phloroglucin werden bei dieser Arbeitsweise überhaupt keine normalen O-Äther erhalten; das Endprodukt der Methylierung ist das Hexamethyl-1,3,5-triketocyclohexan

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}CO - C(CH_3)_2\\ CO - C(CH_3)_2\end{matrix}CO\ ^{7}).$$

[1]) Biedermann, B. *19*, 2376 (1886).
[2]) Cannizzaro u. Körner, B. *5*, 436 (1872). [3]) Grimaux, A. ch. [5], *27*, 274.
[4]) Mannich, Ar. *254*, 351 (1916); vgl. D. R. P. 208886; 209608.
[5]) D. R. P. 69006.
[6]) Herzig und Zeisel, M. *10*, 144 (1889); *11*, 291 (1890); vgl. auch Ott und Nauen, B. *55*, 924 (1922).
[7]) Herzig und Zeisel, M. *9*, 217, 882 (1888); Margulies, M. *9*, 1045 (1888); *10*, 459 (1889); Spitzer, M. *11*, 104, 287 (1890).

Erschwerung bez. Ausbleiben der Alkylierung. Zum Carbonyl oder Carboxyl orthoständige Phenolhydroxyle setzen der Alkylierung einen bedeutenden Widerstand entgegen. So liefert Salicylsäure unter Bedingungen, die bei der m- und p-Oxybenzoesäure zu den Äthersäuren führen, nur den Säureester[1]).

In den Oxyanthrachinonen (I)[2]), den Oxyxanthonen (II)[3]) und Oxyflavonen (III)[4])



lassen sich die an den mit einem Stern versehenen C-Atomen befindlichen Hydroxylgruppen mit Alkali und Jodmethyl nicht oder nur äußerst unvollkommen methylieren (mit Dimethylsulfat läßt sich die Methylierung unter bestimmten Reaktionsbedingungen erzwingen, siehe S. 120). Alizarin liefert bei der Methylierung lediglich den Alizarin-β-methyläther. Dieses eigentümliche Verhalten der Oxyanthrachinone bei der Alkylierung, das an die Erscheinungen bei der Esterifizierung o-substituierter Benzoesäuren erinnert, ist mit Erfolg zu Konstitutionsbestimmungen komplizierter Polyoxyanthrachinone herangezogen worden[5]). Die Oxyanthracene und Oxyanthrone zeigen keine derartige Reaktionsbehinderung[6]).

Verwendung aromatischer Halogenverbindungen. Kernständiges Halogen ist bekanntlich außerordentlich fest gebunden. Die Halogenbenzole vermögen sich daher unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht mit Natriumalkoholaten unter Ätherbildung umzusetzen. Bei Anwendung hoher Temperaturen läßt sich die Reaktion jedoch erzwingen. So wird Chlorbenzol durch Erhitzen mit Kaliummethylat auf 220°, z. T. in Anisol verwandelt[7]). Die Umsetzung von Chlorbenzol mit Natriumphenolat in wässeriger Lösung verläuft bei 300° so glatt, daß diese Reaktion mit Vorteil zur *Darstellung des Diphenyläthers* $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ verwendet werden kann[8]).

Durch Zusatz von kleinen Mengen metallischen Kupfers oder von Kupfersalzen kann nach den Untersuchungen von Ullmann die Reaktionsfähigkeit des aromatisch gebundenen Halogens erheblich vergrößert werden, so daß dann die Umsetzungen auch bei niedrigerer Temperatur erfolgen; siehe unter Katalyse, Bd. II, S. 451.

Darstellung von Diphenyläther[9]). Man erhitzt eine Auflösung von 3,9 g (1 Mol.) Kalium in 16,8 g Phenol 2 Stunden mit 15,7 g (1 Mol.) Brombenzol und 0,1 g Kupferbronze (Naturkupfer C) in einem kleinen Kolben mit Steigrohr auf 210°. Nach Zugabe

[1]) Fölsing, Diss. Freiburg 1884; Herzig, B. *27*, 2119 (1894); vgl. Herzig und Wenzel, M. *22*, 215 [1901]; Will, B. *21*, 603 (1888); Herzig und Theuer, M. *21*, 852 (1900).

[2]) Schunck und Marchlewsky, Soc. *65*, 185 (1894); Perkin, Soc. *75*, 446 (1899); Liebermann und Jellinek, B. *21*, 1164 (1888).

[3]) Dreher und Kostanecki, B. *26*, 76 (1893).

[4]) Kostanecki, B. *26*, 2902 (1893).

[5]) Oesterle und Tisca, Ar. *246*, 114, 435 (1908).

[6]) Graebe, A. *349*, 201 (1906).

[7]) Blau, M. *7*, 626 (1886).

[8]) Meyer und Bergius, B. *47*, 3157 (1914).

[9]) Ullmann und Sponagel, A. *350*, 86 (1906).

von etwas Alkali wird mit Dampf destilliert, und das übergehende Öl fraktioniert. Erhalten 14 g Diphenyläther, entsprechend 91,5% der Theorie. An Stelle des Kaliums kann mit ähnlichem Erfolg Ätzkali oder *feinst* gepulvertes Kaliumcarbonat zur Herstellung des Phenolats dienen. Mit Natriumphenolat geht dagegen die Umsetzung auffallend schlecht.

Nitrogruppen in o- und p-Stellung, nicht aber in m-Stellung, erhöhen die Beweglichkeit kernständigen Halogens außerordentlich, so daß sich derartige Nitrohalogenbenzole mit derselben, z. T. noch mit größerer Leichtigkeit wie die Halogenalkyle mit Alkalialkoholaten zu Nitrophenoläthern umsetzen[1]). So liefert o- und p-Nitrochlorbenzol mit methylalkoholischer Kalilauge erhitzt o- bez. p-Nitroanisol, mit Kaliumphenolat o- und p-Nitrophenoläther[2]), das 1,3,4,5-Tetrachlor-2,6-dinitrobenzol schon in der Kälte mit Natriummethylat das 1,3,5-Trimethoxy-5-chlor-2,6-dinitrobenzol:

das in m-Stellung zu den Nitrogruppen befindliche Chloratom bleibt unangegriffen[3]). Bei o,p-Dinitrophenoläthern hat man bei der Einwirkung von Natriumäthylat bez. -methylat auch die gegenseitige Verdrängung der im Kern bereits vorhandenen Alkoxylgruppen beobachtet[4]).

Die Ausbeuten an Nitrophenoläthern werden durch die reduzierende Wirkung der Alkalialkoholate, welche zur Bildung von Azoxyverbindungen Veranlassung gibt, ungünstig beeinflußt. Durch starke Verdünnung mit Wasser[5]) oder Einhaltung niedriger Temperatur (unterhalb 70°) lassen sich diese Nebenreaktionen weitgehend vermeiden[6]).

Darstellung von p-Methoxy-m-nitrobenzaldehyd[7]). 100 g p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd werden in Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Ätzkali in etwa 200 ccm Methylalkohol im Wasserbade gekocht. Nachdem die Abscheidung des Chlorkaliums vollendet und neutrale Reaktion eingetreten ist, wird der überschüssige Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Derselbe erstarrt dann bald zu einem Brei von Krystallnadeln, welche durch Überführen in die leichtlösliche Natriumbisulfitverbindung, Filtrieren und Abscheiden mittels verdünnter Schwefelsäure in ganz reinem Zustande erhalten werden. F. 85°.

Ähnlich wie in den Nitrohalogenbenzolen, lassen sich auch in den *Halogen-* und *Nitro-antrachinonen* sowie den *Anthrachinonsulfosäuren* die Halogen-, Nitro- oder Sulfogruppe, zumal solche in α-Stellung, durch Erhitzen mit Alkalialkoholaten oder -phenolaten durch die Alkoxyl- bez. Aroxylgruppe ersetzen[8]). So kann z. B. der Alizarindimethyläther[9]) durch Kochen von 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon mit methylalkoholischer Kalilauge, das α-Phenoxyanthrachinon[10]) durch Erhitzen von Anthrachinon-α-sulfosäure mit Phenolkalium erhalten werden.

[1]) Willgerodt, B. *12*, 762 (1879); D. R. P. 135331, 137956, 140133.
[2]) Ullmann, B. *29*, 1880 (1896); Jones und Cook, C. 1916. II. 1008.
[3]) Jackson und Carlton, Am. *31*, 376 (1904).
[4]) Blanksma, C. 1909, I, 1808. [5]) Willgerodt, B. *15*, 1002 (1882).
[6]) Blom, H. c. A. *4*, 297, 1029 (1921).
[7]) Erdmann, org. Präparate, S. 378.
[8]) D. R. P. 156762, 167699, 158531.
[9]) D. R. P. 158278. [10]) Schmidt, B. *37*, 70 (1904).

Alkylierung unter Verwendung von Silbersalzen. In den Alkalisalzen stark saurer Phenole ist das Alkali derart fest gebunden, daß sie mit den Alkylhaloiden nicht mehr in Reaktion treten. In diesen Fällen gelangt man zum Ziel, wenn man an Stelle der Alkalisalze die Silbersalze (aus den Alkalisalzen mit $AgNO_3$) verwendet, und dieselben mit den Alkyljodiden — die Chloride reagieren mit den Silbersalzen nicht[1]) — umsetzt[2]).

Auch in anderen Fällen können die Silberverbindungen vielfach mit Vorteil verwendet werden, sofern dieselben normal zusammengesetzt sind[3]). Bei tautomeren Substanzen entstehen aus den Silbersalzen häufig andere Alkylverbindungen als aus den Alkalisalzen und zwar liefern die Silbersalze vorwiegend O-Äther, während aus den Alkalisalzen C- bez. N-Alkylderivate erhalten werden; vgl. die Alkylierung des Formanilids[4]) und des Isatins[5]).

Nach einem von Purdie und Irvine[6]) ausgearbeiteten Alkylierungsverfahren ist es nicht notwendig, von den fertigen Silbersalzen auszugehen. Man erzielt vielmehr in manchen Fällen eine glatte Alkylierung, wenn man die betreffende Oxyverbindung mit Jodalkyl und Silberoxyd eventuell unter Zusatz von etwas Methylalkohol behandelt. Die Methode eignet sich zur Alkylierung von Oxysäureestern, bei denen die Alkylierung nach den bisher besprochenen Verfahren häufig Schwierigkeiten bereitet[7]).

Darstellung von l-α-Methoxypropionsäuremethylester[8]). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3CH(OH)CO_2CH_3 + 2\,CH_3J + Ag_2O = CH_3CH(OCH_3)CO_2CH_3 + CH_3OH + 2\,AgJ.$$

1½ Mol. Silberoxyd werden allmählich in eine Mischung von 3 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. l-Milchsäureester eingetragen. Die Reaktion wird anfangs durch Kühlung gemäßigt, zum Schluß wird einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, filtriert und unter vermindertem Druck destilliert: $Kp._{20}$ 45°. Ausbeute 65%.

Auch zur Darstellung von Oximäthern ist die Methode verwendbar[9]). Besonders wertvolle Dienste hat sie zur Methylierung der Zuckerarten geleistet[10]).

Darstellung von Tetramethyl-α-methylglucosid[11]). Die Methylierung erfolgt wie oben aber unter Zusatz von Methylalkohol. Aus 60 g α-Methylglucosid (1 Mol.), 200 ccm Methylalkohol, 680 g Silberoxyd (9,5 Mol.) und 900 g Jodmethyl werden 62,5 g Tetramethyl-α-methylglucosid vom $Kp._{13}$ 148—150° erhalten.

---

[1]) Vgl. Auwers und Walker, B. *31*, 3040 (1898).

[2]) Kumpf, A. *224*, 114; Frische, A. *224*. 141 (1884).

[3]) Vgl. Vis, J. pr. (2) *45*, 530 (1892).

[4]) Comstock und Kleeberg, Am. *12*, 493 (1890); Comstock und Wheeler, Am. *13*, 514 (1891).

[5]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Ch. II, 3, S. 261; vgl. auch Alessandri, C. 1915, I, 671; Semper und Lichtenstadt, B. *51*, 928 (1918).

[6]) Purdie und Pitkeathly, Soc. *75*, 157; Purdie und Irvine, Soc. *75*, 485; Mc. Kenzie, Soc. *75*, 753 (1899); Druce Lander, Soc. *77*, 729 (1900); Purdie und Irvine, Soc. *79*, 957 (1901).

[7]) Lassar-Cohn, B. *20*, 2003 (1887); Mulder, R. *8*, 361 (1889); Freundler, Bl. [3], *11*, 308 (1894).

[8]) Purdie und Irvine, Soc. *75*, 485 (1899).

[9]) Irvine und Moodie, Soc. *93*, 97 (1908).

[10]) Irvine, B. Z. *22*, 357 (1909) und die dortige Literaturzusammenstellung; Irvine und Paterson, Soc. *105*, 898, 915 (1914).

[11]) Purdie und Irvine, Soc. *83*, 1030 (1903); *85*, 1058 (1904).

β) Alkylierung mit Dialkylsulfaten.

Die Dialkylsulfate, insbesondere das Dimethylsulfat, haben sich seit ihrer allgemeineren Einführung durch Ullmann und Wenner[1]) als ein vorzügliches Alkylierungsmittel erwiesen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$RONa + SO_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} = ROCH_3 + SO_2\begin{matrix}ONa\\OCH_3\end{matrix}.$$

Das Dimethylsulfat vermag in fast allen Fällen das Jodmethyl bei Methylierungen zu ersetzen. Vor demselben hat es, abgesehen von der größeren Billigkeit, den Vorzug des viel höheren Siedepunktes (188°), der in allen Fällen die Ausführung der Methylierung in offenen Gefäßen gestattet. Zudem verläuft die Methylierung infolge der großen Reaktionsfähigkeit der einen Methylgruppe des Dimethylsulfats äußerst rasch und in den meisten Fällen nahezu quantitativ.

Ein Nachteil des Dimethylsulfats ist seine große Giftigkeit, die beim Arbeiten mit demselben große Vorsicht gebietet. Durch geeignete Konstruktion der Apparate ist dafür zu sorgen, daß die auftretenden Dämpfe kondensiert oder sonstwie unschädlich gemacht werden. Als Mittel gegen Dimethylsulfatvergiftungen wird Einnehmen von Natriumbicarbonat empfohlen. Da der Ester auch durch die Haut resorbiert wird, so ist ein Verschütten desselben auf die Haut oder die Kleider sorgfältig zu vermeiden. Sollte letzteres doch einmal erfolgt sein, so sind damit in Berührung gekommene Stellen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit einzureiben, die das Dimethylsulfat rasch zersetzt.

Das Dimethylsulfat ist billig im Handel zu haben, so daß sich seine Darstellung im Laboratorium kaum lohnt. Das Diäthylsulfat ist schwieriger und in schlechterer Ausbeute zu gewinnen, als das niedere Homologe und deshalb teuer; Darstellung siehe D. R. P. 133542 u. 2. Bd. S. 508. Zudem reagiert es viel weniger glatt, so daß seine Anwendung nur unbedeutend ist[2]).

Das Dimethylsulfat eignet sich in erster Linie zur Methylierung der Phenole. Aliphatisch gebundene Hydroxyle können zwar durch dasselbe in einzelnen Fällen ebenfalls alkyliert werden, doch lassen die Ausbeuten meist zu wünschen übrig. Beim Benzylalkohol werden 75%, beim Zimtalkohol 50%, beim Borneol und den aliphatischen Alkoholen dagegen nur 15% an Methyläther erhalten[3]).

Die Methylierung erfolgt im allgemeinen so, daß man die alkalische Phenollösung mit ungefähr der berechneten Menge Dimethylsulfat (1 Mol. für jedes zu methylierende Hydroxyl) kurze Zeit schüttelt[4]). Die Konzentration der zur Lösung der Phenole notwendigen Menge Natronlauge ist dabei nicht von wesentlichem Einfluß. Es werden sowohl mit 10%iger, als auch mit 30—40%iger Lauge gleich gute Resultate erzielt. Die Methylierung verläuft jedoch in letzterem Falle bedeutend rascher.

---

[1]) Ullmann und Wenner, B. *33*, 2476 (1900). Historisches siehe Graebe, A. *340*, 205 (1905); Lit.-Angaben, Bd. IV, Aminogruppe.

[2]) Graebe, A. *349*, 212 (1906).

[3]) Pschorr und Dickhäuser, B. *44*, 2633 (1911); D. R. P. 261588; vgl. auch Nef, A. *318*, 10 (1901); Kohn und Ostersetzer, M. *32*, 906 (1911).

[4]) Ullmann und Wenner, A. *327*, 114 (1903).

Auffallenderweise ist dagegen die Art des verwendeten Alkalis nicht gleichgültig. Mit Natronlauge werden weit bessere Ausbeuten erzielt, als mit Kalilauge. Umgekehrt ist es dagegen beim Arbeiten mit den trockenen Salzen. In diesem Falle ist die Verwendung der Kalisalze vorzuziehen[1]).

Darstellung von Veratrol[2]). 11 g Brenzcatechin werden in 50 ccm 20%iger Natronlauge gelöst, zu der sich rasch braun färbenden Lösung 20 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und nach dem Abkühlen zieht man das gebildete Veratrol mit Äther aus. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu langen Krystallnadeln vom F. 21° und Kp. 205°. Ausbeute 11,5 g.

Bei der Methylierung der Phenolcarbonsäuren entstehen neben den Methoxysäuren unter partieller Esterifizierung der Carboxylgruppe auch deren Methylester und zwar meist in einer Menge von 15—20%. In diesem Falle ist es daher notwendig, das erhaltene Produkt nach dem Methylieren mit Alkali zu kochen[3]).

Wie bei der Alkylierung mit Halogenalkylen (S. 114), so werden auch mittels Dimethylsulfat bei den Oxybenzoesäuren die in m- und p-Stellung befindlichen Hydroxyle am leichtesten methyliert, während das orthoständige Hydroxyl nur schwer reagiert[4]).

Bei Verwendung überschüssigen Dimethylsulfats lassen sich in den Phenolcarbonsäuren Hydroxyl- und Carboxylgruppe gleichzeitig methylieren.

Darstellung von Methylsalicylsäuremethylester[5]). Zu 144 g salicylsaurem Natrium gibt man 150 ccm Natronlauge (1,36) und 282 g Dimethylsulfat und erwärmt. Bei 90° tritt stürmische Reaktion ein. Man dreht die Flamme aus. Die Reaktion ist so stark exotherm, daß die Flüssigkeit im Sieden bleibt. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit verdünnter Natronlauge kräftig durch, trocknet und fraktioniert. Kp. 252°, Ausbeute 85—90%.

In Acetylphenolen lassen sich durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge die Acetylgruppen häufig in einer Operation durch Methylgruppen ersetzen[6]).

Bei der geringen Reaktionsfähigkeit alkoholischer Hydroxylgruppen gegenüber Dimethylsulfat (siehe oben) lassen sich die Methylierungen häufig mit Vorteil in wässerig-alkoholischer oder rein alkoholischer Lösung ausführen[7]).

Alkylierung empfindlicher Substanzen. Bei gegen Alkali empfindlichen Phenolverbindungen, z. B. den Phenolaldehyden, empfiehlt sich der Ersatz der Natronlauge durch Natriumcarbonat. So läßt sich Protocatechualdehyd durch Schütteln mit Dimethylsulfat und Sodalösung glatt in Vanillin überführen. Die Reaktion muß in diesem Falle durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden[8]).

Auch bei Verwendung von Bicarbonaten, speziell gesättigter Kaliumbicarbonatlösung, lassen sich mit Dimethylsulfat Methylierungen erzielen, ohne

---

[1]) Klemenc, M. *38*, 553 (1918). [2]) Ullmann u. Wenner, l. c., S. 115.
[3]) Graebe, A. *340*, 208 (1905). [4]) Graebe, A. *340*, 207 (1905).
[5]) Herold, Diss. Zürich 1907; vgl. Graebe, A. *340*, 208 (1905).
[6]) Bargellini und Martegiani, C. 1912, I, 804; Bargellini, C. 1914, II, 225; vgl. Kulka, Ch. Z. *27*, 407 (1903).
[7]) Majima und Takayama, B. *53*, 1910 (1920).
[8]) D. R. P. 122851; vgl. H. Meyer, M. *24*, 837 (1903).

daß damit eine Schwächung der Einwirkung des Dimethylsulfats verbunden ist[1]). Dimethylsulfat und Barytwasser wurde von Karrer und Nägeli[2]) zur Methylierung der Stärke verwendet.

Die Methylierung alkaliempfindlicher Phenolverbindungen läßt sich auch mit Vorteil in der Weise ausführen, daß man das Alkali in das Gemisch der zu methylierenden Verbindung mit Dimethylsulfat unter Rühren in dem Maße zufließen läßt, daß das Alkali niemals in nennenswerter Menge in dem Reaktionsgemisch vorhanden ist. Diese Anordnung hat gegenüber der oben gegebenen Vorschrift zur Methylierung der Phenole noch den Vorzug, daß man einerseits durch Regulierung der Hinzugabe des Alkalis die Reaktion vollkommen in der Hand hat, andererseits an der Geschwindigkeit, mit der die alkalische Reaktion verschwindet, eine Kontrolle über den Verlauf der Reaktion besitzt.

Darstellung von Veratrumaldehyd aus Vanillin[3]). Man löst Vanillin (1 Mol.) in 10% weniger als der theoretischen Menge Dimethylsulfat auf dem Wasserbade auf, und bringt nun tropfenweise in die heiße Flüssigkeit eine Lösung der dem Dimethylsulfat entsprechenden Menge (1 Mol.) Kaliumhydroxyd in dem doppelten Gewicht Wasser, unter gutem Umschütteln, hinein. Die Reaktion setzt energisch ein und es muß eventuell ein Rückflußkühler verwendet werden. Nachdem alles eingetragen ist, setzt man noch etwas Alkali bis zur bleibenden alkalischen Reaktion zu und läßt abkühlen. Es haben sich zwei Schichten gebildet, deren obere reiner Veratrumaldehyd ist. Man nimmt mit Äther auf, trocknet und verdunstet den Äther. Es hinterbleibt farbloser Veratrumaldehyd, der nach dem Impfen krystallisiert. Ausbeute 97% auf Dimethylsulfat berechnet.

Zur Methylierung der Mono- und Disacharide, die sonst nur durch Behandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd gelingt (S. 116), verfährt man nach Haworth[4]) in ähnlicher Weise, wobei man darauf zu achten hat, daß die Reaktion der Mischung niemals sauer oder stark alkalisch wird. Dies erreicht man, indem man zu der konzentrierten wässerigen Zuckerlösung unter kräftigem Rühren aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig Dimethylsulfat und etwas überschüssige 30%ige Natronlauge innerhalb 1 Stunde zutropfen läßt. Während des Eintropfens erwärmt man auf 70°, darauf noch ½ Stunde auf 100°. Das Produkt wird mit Chloroform ausgezogen und nötigenfalls nochmals methyliert.

Nach Karrer und seinen Mitarbeitern läßt sich die Methylierung der Di- und Poly-sacharide sowie der Alkylglykoside auch mit Dimethylsulfat in stark alkalischer Lösung durchführen[5]).

Schwer alkylierbare Verbindungen. In o-Stellung zu einer Carbonylgruppe stehende Phenolhydroxyle, wie in den o-Oxyketonen[6]), den α-Oxyanthrachinonen[7]), den Oxyxanthonen[8]) und Oxyfla-

---

[1]) Pauly, Schübel und Lockemann, A. *383*, 321 (1911).

[2]) Karrer und Nägeli, H. c. A. *4*, 199 (1921).

[3]) Decker und Koch, B. *40*, 4794 (1907); vgl. auch Freudenberg, B. *53*, 1424 (1920).

[4]) Haworth, C. 1915, I, 881; Haworth und Leitch, C. 1919, I, 515; 1920, I. 158. [5]) H. c. A. *4*, 182, 192, 253 (1921).

[6]) Rosicki, Diss., Bern 1906, S. 36.

[7]) Graebe, A. *349*, 204 (1906).

[8]) Tambor, B. *43*, 1882 (1910); Kostaneckiund Lampe, B. *35*, 1669 (1902); *37*, 774 (1904); *41*, 1331 (1908); Herzig und Hofmann, B. *42*, 155 (1909); M. *30*, 536 (1909); Waliaschko, B. *42*, 726 (1909).

vonen[1]) sind ebenso wie mit Alkali und Halogenalkyl (S. 114), auch mit Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Arbeitsweise nicht oder nur sehr unvollkommen methylierbar. Durch energische Einwirkung von Dimethylsulfat läßt sich jedoch auch in diesen Fällen eine Methylierung erzwingen, eventuell ist es erforderlich, die partiell alkylierten Verbindungen einer nochmaligen energischen Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali zu unterziehen. Hierbei ist es nicht zweckmäßig, den stürmischen Verlauf der Reaktion durch vorsichtigen Zusatz der Reagenzien zu mäßigen. Je energischer und kürzer man methyliert, um so besser wird die Ausbeute und um so reiner sind die erhaltenen Äther.

Darstellung von 1-Methoxyxanthon[2]). Eine siedende alkoholische Lösung von 1 Mol. 1-Oxyxanthon wird mit 3 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt. Sobald die heftige Reaktion nachläßt, gibt man wieder dieselben Mengen Dimethylsulfat und Alkali hinzu. Es tritt abermals eine stürmische Reaktion ein, und sobald sich diese beruhigt, behandelt man die Lösung nochmals mit 8 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. Ätznatron. Während des Methylierens muß die Lösung siedend heiß, und Dimethylsulfat stets im Überschuß vorhanden sein. Man läßt das Ganze erkalten und fällt den Äther mit viel Wasser aus. F. 138°.

Vielfach läßt sich bei schwer alkylierbaren Verbindungen, z. B. den Nitrophenolen, Oxyanthrachinonen u. a. eine glatte Methylierung dadurch erzielen, daß man die festen, gut getrockneten Alkalisalze mit überschüssigem Dimethylsulfat eventuell unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels wie Benzol oder Nitrobenzol erhitzt[3]).

Darstellung von o-Nitroanisol[4]). 30 g feingepulvertes, bei 105° getrocknetes o-Nitrophenolnatrium werden noch warm in einen Ballon eingefüllt und mit 10 ccm Toluol und 24 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat übergossen. Unter zeitweisem Rühren erhitzt man während 1 Stunde im Ölbade auf 110—120° bis die orangegelbe Farbe der Schmelze verschwunden ist. Man verdünnt dann mit Wasser, macht alkalisch, kocht auf und extrahiert das gebildete o-Nitroanisol mit Äther. Ausbeute 26,2 g = 93% der Theorie.

Vollkommene Ausnutzung des Dimethylsulfats. Bei den bisher besprochenen Methylierungen tritt immer nur das eine der beiden Methyle in Wirkung. Es ist jedoch möglich, und das ist für die technische Verwendung des Dimethylsulfats von Wichtigkeit, auch das zweite Methyl auszunutzen, wenn man das gebildete methylschwefelsaure Natrium auch noch zur Einwirkung bringt (Graebe, A. *340*, 204 (1905)). Die Methylierung erfolgt also hierbei in zwei aufeinanderfolgenden Phasen, von denen die erste rasch und bei niederer Temperatur erfolgt, während die zweite eine höhere Temperatur erfordert und längere Zeit in Anspruch nimmt, z. B.:

$$\text{I. } C_6H_5ONa + SO_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} = C_6H_5OCH_3 + SO_2\begin{matrix}ONa\\OCH_3\end{matrix};$$

$$\text{II. } C_6H_5ONa + SO_2\begin{matrix}ONa\\OCH_3\end{matrix} = C_6H_5OCH_3 + SO_2\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}.$$

Die Ausbeuten an Methyläther sind bei dieser Arbeitsweise, namentlich bei empfindlichen Phenolen, nicht so günstig. Es wird also in jedem einzelnen

[1]) Kostanecki, B. *26*, 2902 (1893); Tambor, B. *41*, 789 (1908); vgl. Perkin und Hummel, Soc. *85*, 1466 (1904). [2]) Tambor, B. *43*, 1883 (1910).

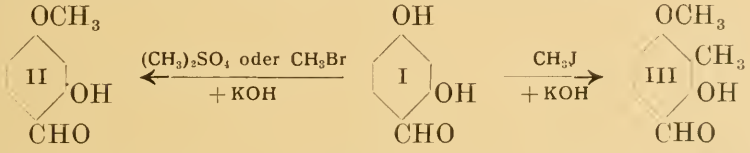
[3]) Graebe und Aders, A. *318*, 367 (1901); Fischer und Groß, J. pr. [2], *84*, 371 (1911); Fischer und Ziegler, J. pr. [2], *86*, 297 (1912); Ott und Nauen, B. *55*, 922 (1922). [4]) Ullmann, A. *327*, 114 (1903).

Falle darauf ankommen, ob es vorzuziehen ist, an den Phenolen oder am Dimethylsulfat zu sparen.

Darstellung von Anisol[1]. 21,1 g Phenol werden mit 4,5 g Ätznatron und 30 bis 32 ccm Wasser gelöst, ¼ Stunde mit 12,6 g Dimethylsulfatkräftig geschüttelt, unter Schütteln noch 4,65 g Ätznatron in 30 ccm Wasser zugegeben und während 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ausbeute 19 g Anisol entsprechend 88% auf die beiden Methyle des Dimethylsulfats berechnet.

In ähnlicher Weise wie das Dimethylsulfat lassen sich auch die neutralen Ester anderer anorganischer Säuren, so die Ester der Phosphorsäure[2]), Salpetersäure[3]) und schwefligen Säure[4]) bei Gegenwart von Alkali zu Alkylierungen der Phenole verwenden. Eine größere Anwendung haben dieselben jedoch nicht gefunden.

Bei der Methylierung des β-Resorcylaldehyds (I) entstehen auffallenderweise je nach dem verwandten Methylierungsmittel verschiedene Methylierungsprodukte. Methyliert man mit Dimethylsulfat oder Brommethyl und Alkali, so erhält den Monomethyläther des β-Resorcylaldehyds der Formel II, während mit Jodmethyl und Alkali gleichzeitig Kernmethylierung erfolgt unter Bildung der Verbindung III. Bei Anwendung der Claisenschen Alkylierungsmethode (S. 112) mit Jodmethyl in Gegenwart von Kaliumcarbonat entstehen beide Aldehyde nebeneinander[5]):



Gelegentlich kann es zur Erzielung einer vollständigen Methylierung vorteilhaft sein, zwei verschiedene der vorstehend beschriebenen Methylierungsmethoden nacheinander anzuwenden. So lassen sich die bei der Behandlung der Mono- und Disacharide mit Dimethylsulfat und Natronlauge entstehenden partiell methylierten Zucker am einfachsten zu Ende methylieren, wenn man sie mit trocknem Jodmethyl und Silberoxyd einige Zeit erhitzt[6]).

Zur Darstellung des Phloroglucintrimethyläthers verfährt man nach Freudenberg[7]) am besten derart, daß man das durch Behandeln des Phloroglucin mit Methylalkohol und Salzsäure entstehende Gemisch von Phloroglucinmono-, di- und trimethyläther mit Dimethylsulfat und Kalilauge bei 60—90° weitermethyliert.

γ) Alkylierung mit Arylsulfonsäureestern.

Von einiger, vorwiegend technischer Bedeutung ist die Verwendung der Arylsulfonsäureester zu Alkylierungen, die sich in folgender Weise mit den Phenolen bei Gegenwart von Alkali umsetzen:

$$C_6H_5ONa + C_6H_5SO_2 \cdot OCH_3 = C_6H_5OCH_3 + C_6H_5SO_2 \cdot ONa.$$

[1]) Graebe, A. *340*, 209 [1905]. [2]) D. R. P. 107225.
[3]) D. R. P. 108075. [4]) D. R. P. 214783.
[5]) Ott und Nauen, B. *55*, 920 (1922).
[6]) Karrer und Nägeli, H. c. A. *4*, 191 (1921).
[7]) B. *53*, 1425 (1920).

In Frage kommen in erster Linie die billigen Ester der p-Toluolsulfosäure, die man aus dem Abfallprodukt der Sacharinfabrikation, dem p-Toluolsulfochlorid, durch Umsetzung mit Alkoholen leicht erhalten kann. Man erwärmt zu diesem Zweck das Chlorid mit 1½—2 Mol. Alkohol auf dem Wasserbad, wobei unter stürmischer HCl-Entwicklung die Reaktion vor sich geht. Das Gemisch wird hierauf in Wasser gegossen, getrocknet und destilliert oder aus Äther-Ligroin umkrystallisiert. Aus 10 g Chlorid erhält man 6,3 g Toluolsulfonsäuremethylester, F. 28°, bez. 7 g Äthylester, F. 32 bis 33°[1]). Nach Földi[2]) gewinnt man die Arylsulfonsäureester, speziell solche mit komplizierter zusammengesetztem Alkylradikal am besten, indem man das Gemisch äquimolekularer Mengen des Sulfochlorids mit dem betreffenden Alkohol unter Kühlung und Schütteln mit 20—30%iger Natronlauge portionsweise bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt. Man schüttelt hierauf einige Stunden auf der Maschine, bis der aufschwimmende Ester völlig chlorfrei ist. Die Arylsulfonsäureester sind teilweise nicht ungiftig und erzeugen bösartige Ekzeme.

Die Alkylierungen mit den Arylsulfonsäureestern erfolgen in ähnlicher Weise wie mit den Dialkylsulfaten, durch kräftiges Schütteln mit der alkalischen Phenollösung und schließliches Aufkochen des Reaktionsgemisches. Die Umsetzung vollzieht sich auch in alkoholischer Lösung[3]) oder durch Erwärmen der trockenen Phenolalkalisalze, eventuell unter Zusatz eines neutralen Verdünnungsmittels (Benzol, absol. Aceton) mit den Sulfosäureestern[4]). Die letztgenannte Arbeitsweise gestattet sogar eine Alkylierung der sonst außerordentlich schwer alkylierbaren α-Oxyanthrachinone.

δ) Alkylierung mit alkylschwefelsauren Salzen.

Die Verwendung der alkylschwefelsauren Salze $SO_2\langle^{OR}_{ONa}$ als Alkylierungsmittel ist nur eine beschränkte. Es beruht dies hauptsächlich darauf, daß die Alkylierungen im allgemeinen nur bei höheren Temperaturen vor sich gehen, also nur bei weniger empfindlichen Phenolen zur Anwendung gelangen können. Andererseits bilden die alkylschwefelsauren Salze ein sehr billiges Ausgangsmaterial; vor den Dialkylsulfaten besitzen sie den Vorzug der Ungiftigkeit.

Darstellung von äthylschwefelsaurem Natrium. *Man vermischt gleiche Volumina Alkohol und konz. Schwefelsäure, wobei man den Alkohol in die Schwefelsäure unter Vermeidung übermäßiger Erhitzung einfließen läßt. Nach 24stündigem Stehen läßt man das Gemisch in eine Aufschlämmung von gelöschtem Kalk einlaufen, der stets im Überschuß vorhanden sein muß, filtriert vom Gips ab, versetzt das Filtrat mit Soda, filtriert wieder und dampft im Vakuum ein. Infolge der Umkehrbarkeit der Reaktion erzielt man nur eine Ausbeute von etwa 50%*[5]). *Besser gestaltet sich die Ausbeute bei Anwendung rauchender Schwefelsäure*[6]).

---

[1]) Ullmann und Wenner, A. *327*, 120 (1903); Krafft und Roos, B. *25*, 2259 (1892); *26*, 2823 (1893). [2]) B. *53*, 1836 (1920).

[3]) D. R. P. 131980.

[4]) D. R. P. 243649; Földi, B. *53*, 1839 (1920).

[5]) Kolbe, J. pr. [2], *27*, 424 (1883).

[6]) D. R. P. 77278.

Die Alkylierungen mit alkylschwefelsauren Salzen werden im allgemeinen bei höherer Temperatur (150—180°) in Druckgefäßen ausgeführt[1]).

Darstellung von α-Naphtholäthyläther[2]). 72 g α-Naphthol werden in 85 ccm 36%iger Kalilauge (ber. 77,4 ccm) gelöst, in eine verschraubbare Stahlröhre von 220 ccm Inhalt eingefüllt, und zu dieser Lösung 90 g krystallisiertes Kaliumäthylsulfat hinzugefügt. Die verschraubte Röhre wird hierauf 6 Stunden auf 150° erhitzt. Aus dem Röhreninhalt scheidet sich der α-Naphtholäthyläther als dickes, braunes Öl ab, das von der Flüssigkeit getrennt und durch Waschen mit Alkalilauge und Destillation im Vakuum gereinigt wird. Ausbeute 75—80%.

Nach den Versuchen von Graebe[3]) ist jedoch das Arbeiten in geschlossenen Gefäßen nicht immer erforderlich. Kocht man 9,4 g Phenol, 4 g Ätznatron, 15 g methylschwefelsaures Kalium und 25 ccm Wasser am Rückflußkühler, so sind nach 1 Stunde 5,2 g, nach 3 Stunden 7,5 g, nach 6 Stunden 8,6 g Anisol gebildet.

In einigen Fällen gelingt sogar die Alkylierung mit alkylschwefelsauren Salzen durch Kochen in alkoholischer oder wässerig-alkoholischer Lösung[4]). Auf diese Weise kann z. B. Morphin in Kodein über geführt werden[5]).

Nach dem D. R. P. 305281 erhält man Guajacol in einer Ausbeute von 85%, indem man Brenzcatechin mit methylschwefelsauren Salzen, in Gegenwart von Veratrol, unter allmählicher Zugabe von Natriumcarbonat oder -bicarbonat auf 160—180° erhitzt.

β-Dinaphthyläther entsteht nach Nietzki[6]) in fast theoretischer Ausbeute durch Erhitzen von β-naphtylschwefelsaurem Natrium mit überschüssigem β-Naphthol auf 180—200°.

d) Alkylierung mittels Diazomethan.

Phenole lassen sich mit Diazomethan in ihre Methyläther verwandeln, insofern sie sich nach der Gleichung

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 = C_6H_5OCH_3 + N_2$$

umsetzen (Pechmann[7])). Die Reaktion verläuft in verdünnter, völlig neutraler Lösung schon in der Kälte und eignet sich daher vorzüglich zur Methylierung empfindlicher Phenole, die Ausbeuten sind in der Regel nahezu quantitativ. Das Diazomethan ist ungemein giftig, beim Arbeiten mit demselben ist daher Vorsicht geboten.

Die Methylierungen werden meist in ätherischer Lösung oder Suspension ausgeführt, sie verlaufen jedoch ebenso glatt in Alkohol[8]), Chloroform[9]), Methylal[10]) und anderen indifferenten Lösungsmitteln.

---

[1]) Gorup-Besanez, A. *147*, 248 (1868); Hlasiwetz und Habermann, A. *177*, 340 (1875); Habermann, M. *5*, 228 (1884); B. *10*, 867 (1877); Spitz. M. *5*, 488 (1884); Fiala, M. *5*, 232 (1884); Pleus, B. *35*, 2929 (1902); Kolbe, J. pr. [2], *27*, 424 (1883); *28*, 62 (1883); Willgerodt und Ferko, J. pr. [2], *33*, 152 (1886).

[2]) Witt u. Schneider, B. *34*, 3173 (1911). [3]) Graebe, A. *340*, 208 (1905).

[4]) Nietzki, A. *215*, 145 (1882); Weselsky und Benedict M. *1*, 891 (1880).

[5]) D. R. P. 39887. [6]) Nietzki, B. *15*, 305 (1882).

[7]) v. Pechmann, B. *28*, 855 (1895).

[8]) Herzig und Schönbach, M. *33*, 676 (1912); Giemsa und Halberkann, B. *51*, 1331 (1918). [9]) E. Fischer und Freudenberg, B. *46*, 1123 (1913).

[10]) O. Fischer und König, B. *47*, 1081 (1914).

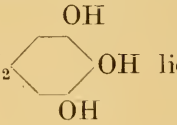
Bei der großen Zersetzlichkeit des Diazomethans muß dasselbe jedesmal frisch aus Nitrosomethylurethan[1]) durch Destillation mit methylalkoholischem Kali dargestellt werden:

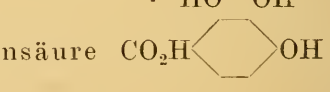
$$CH_3 \cdot N\begin{matrix} NO \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2\,KOH = CH_2N_2 + K_2CO_3 + C_2H_5OH + H_2O.$$

Darstellung von Diazomethan[2]). *10 ccm Nitrosomethylurethan werden mit 50 ccm absolutem Äther verdünnt und zum Sieden erhitzt. Zu der heißen Lösung läßt man allmählich 15 ccm 25%ige methylalkoholische Kalilauge zutropfen, wodurch die Lösung ohne weitere Wärmezufuhr im Sieden bleibt. Nach Zugabe der Kalilauge wird so lange aus dem schwach siedenden Wasserbad destilliert, bis der Kolbeninhalt farblos geworden ist. Gegen Schluß tritt meist ein kurzes Schäumen ein. Das übergehende Diazomethan wird in eisgekühltem absol. Äther — Vorstoß taucht in Äther ein — aufgefangen. 1 ccm Nitrosomethylurethan liefert etwa 0,18—0,2 g Diazomethan.*

Gehaltsbestimmung von Diazomethanlösungen siehe Marshall und Acree, B. *43*, 2323 (1910).

Darstellung von β-Methylumbelliferon-methyläther[3]). Eine Lösung von 0,9 g β-Methylumbelliferon wird in die aus 1 ccm Nitrosomethylurethan bereitete ätherische Diazomethanlösung eingetragen, wodurch sofort lebhafte Reaktion unter Stickstoffentwicklung und schließlich Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Alsbald scheidet sich der β-Methylumbelliferon-methyläther krystallinisch ab, der abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. F. 158°.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung wächst mit der Acidität der Phenole. Eine orthoständige Carbonylgruppe verhindert oder erschwert die Methylierung des Phenolhydroxyls[4]). So reagiert Salicylsäureester nicht mit Diazomethan[5]), Pyrogallussäure  liefert leicht



den Trimethylätherester, Pyrogallolcarbonsäure dagegen nur den Dimethylätherester[6]).

In Fällen, wo die Methylierung Schwierigkeiten bereitet, ist es zweckmäßig, die Substanz einer mehrfachen Behandlung mit Diazomethan bei etwas erhöhter Temperatur (20—25°) zu unterziehen[7]).

An Sauerstoff gebundene Acetylgruppen werden bei der Behandlung mit Diazomethan häufig durch die Methylgruppe verdrängt, nicht aber die an Stickstoff gebundenen Acyle[8]).

Während aliphatische Alkohole mit Diazomethan nicht reagieren[9]), werden die Enolformen tautomerer Verbindungen in gleicher Weise wie die Phenole methyliert. Das Diazomethan ist daher ein häufig benutztes

---

[1]) Dasselbe ist jetzt käuflich zu haben.
[2]) Gadamer, Ar. *249*, 658, Anm. (1911). [3]) Pechmann, B. *28*, 859 (1895).
[4]) Herzig und Pollak, M. *23*, 700 (1902); *25*, 504 (1904); Herzig und Wenzel, M. *24*, 883 (1903); Fischer und Hoesch, A. *391*, 351 (1912).
[5]) Herzig und Wenzel, M. *24*, 889, Anm. (1903).
[6]) Herzig und Pollak, M. *23*, 700 (1902); *25*, 504 (1904).
[7]) Fischer und Pfeffer, A. *389*, 198 (1912).
[8]) Herzig und Tichatscheck, B. *39*, 268, 1557 (1906).
[9]) H. Meyer, M. *26*, 389 (1905).

Reagens zur Darstellung sonst schwierig zugänglicher Enoläther. C- oder N-Methyläther bilden sich bei der Behandlung mit Diazomethan nicht oder nur in untergeordneter Menge.

Darstellung von O-Methylacetessigester, β-Methoxycrotonsäureester. Eine Mischung von 12 g reinem Acetessigester und einer aus 20 ccm Nitrosomethylurethan bereiteten ätherischen Lösung von Diazomethan überläßt man 1—2 Tage sich selbst: bis unter stetiger Gasentwicklung schließlich Entfärbung eingetreten ist. Durch zwei- bis dreimaliges Ausschütteln mit überschüssiger Natronlauge entfernt man unangegriffenen Acetessigester. Die ätherische Lösung hinterläßt 9—10 g rohen β-Methoxycrotonsäureester, aus dem durch Fraktionieren 5 g reines Produkt vom Kp. 186—190° bei 725 mm gewonnen werden.

Zuweilen ist es vorteilhafter und auch bequemer, die Methylierung mit nascierendem Diazomethan, d. h. einer Mischung von Nitrosomethylurethan und Alkali vorzunehmen[1]).

Umwandlung von Cephaelin in Emetin[2]). 3 g Cephaelinchlorhydrat werden in 35 ccm Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit in Eiswasser abgekühlt, hierauf 3 ccm Nitrosomethylurethan und dann tropfenweise unter Umschütteln 20 ccm 5%ige methylalkoholische Kalilauge hinzugefügt. Nach zweistündigem Stehen gibt man abermals 3ccm Nitrosourethan und wieder 20 ccm Kalilauge hinzu. Man läßt über Nacht stehen, destilliert den Methylalkohol ab, reibt den Rückstand mit kaltem Wasser an und äthert aus. Das erhaltene Emetin wird über das jodwasserstoffsaure Salz gereinigt. Ausbeute sehr gut. Mit fertig dargestelltem Diazomethan verläuft die Methylierung bedeutend schlechter.

Das ebenfalls giftige, Augen und Lunge stark angreifende Nitrosomethylurethan kann nach den D. R. P. 189843 und 224388 vorteilhaft durch die leicht zugänglichen Nitrosoverbindungen der Mono- und Dialkylharnstoffe oder die Nitrosoverbindungen monoalkylierter Säureamide $R \cdot CO \cdot N\begin{matrix} R \\ NO \end{matrix}$ ersetzt werden.

e) Alkylierung mittels Chlorkohlensäureestern.

Die durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Phenole in Pyridinlösung entstehenden gemischten aliphatisch-aromatischen Kohlensäureester gehen nach den Untersuchungen von Einhorn[3]) beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Alkylphenole über, z. B.:

$$C_{10}H_7O \cdot CO \cdot OCH_3 = C_{10}H_7OCH_3 + CO_2.$$

Die Kohlendioxydabspaltung vollzieht sich je nach der Natur des Alkyls mit verschiedener Leichtigkeit, die Ausbeuten sind infolge von Nebenreaktionen sehr wechselnd. Guajacolkohlensäuremethylester $C_6H_5\begin{cases}[1]OCH_3 \\ [2]O \cdot CO \cdot OCH_3\end{cases}$ liefert z. B. beim 24stündigen Erhitzen zum Sieden ca. 79% Veratrol, der entsprechende Äthylester nach 7tägigem Kochen nur 37,7% Guajacoläthyläther.

Leicht und ohne Nebenreaktionen vollzieht sich die CO_2-Abspaltung bei durch basische Gruppen substituierten Alkylen, z. B. dem β-Naphtholkohlensäure-diäthylaminoäthylester $C_{10}H_7O \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Diese

[1]) D. R. P. 95644; Gadamer, Ar. *249*, 659 (1911); Klee, Ar. *252*, 244 (1914).
[2]) Karrer, B. *49*, 2074 (1916).
[3]) Einhorn und Rothlauf, A. *382*, 237 (1911); Freudenberg, B. *53*, 1425 (1920).

Verbindungen, die durch Umsetzung von Aminoalkoholen mit den Chlorkohlensäureestern der Phenole erhalten werden, gehen schon bei ein- oder zweimaliger Destillation im Vakuum unter CO_2-Abspaltung restlos in die Aminoalkylphenole über.

f) Alkylierung mittels quartärer Ammoniumbasen.

Die schwierige Überführung des Morphins in Kodein, bei der sämtliche bisher bekannten Methylierungsmethoden zur Anwendung gekommen sind, gelingt nach D. R. P. 247180 in glatter Weise dadurch, daß man Morphin in methylalkoholischer Lösung mit einer quartären Ammoniumbase z. B. Phenyltrimethyl-ammoniumhydroxyd im Autoklaven auf 140° erhitzt. Die Reaktion dürfte in der Weise verlaufen, daß sich zunächst das Phenolammoniumsalz bildet, daß dann bei höherer Temperatur in tertiäres Amin und Phenylmethyläther zerfällt:

$$ROH + HON(C_6H_5)(CH_3)_3 \rightarrow RO \cdot N(C_6H_5)(CH_3)_3 \rightarrow ROCH_3 + N(C_6H_5)(CH_3)_2.$$

In gleicher Weise entsteht beim Erhitzen von Phenolnatrium mit Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumchlorid auf 300° Phenylbenzyläther und Dimethylanilin und aus Dimethyl-äthyl-phenylammoniumchlorid mit Phenolnatrium Anisol und Methylaethylanilin[1]).

Die sich hier intermolekular abspielende Reaktion vollzieht sich intramolekular beim Erhitzen des o-Benzbetains (o-Trimethylphenolammonium), das sich dabei in o-Dimethylanisidin umlagert[2]):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_3 \\ [2]O\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2 \\ [2]OCH_3\end{cases}.$$

2. Einwirkung von Silberoxyd auf Alkylhaloide.

Jodmethyl und Jodäthyl setzen sich mit der äquivalenten Menge Silberoxyd spontan zu Dimethyl- bez. Diäthyläther um[3]):

$$2\,C_2H_5J + Ag_2O = (C_2H_5)_2O + 2\,AgJ.$$

Die Reaktion verläuft so heftig, daß Kühlung mit kaltem Wasser notwendig ist. Die Ausbeuten sind bei den einfachen Jodalkylen gut, bei denjenigen mit höherem Alkylradikal dagegen nur gering.

Darstellung von Diglycidäther[4]). Sechs Einschmelzröhren, jede ein Gemisch von 33,3 g Epijodhydrin, 20 ccm absolutem Äther und 27,4 g trockenem Silberoxyd enthaltend, werden 1 Tag auf 60°, ebensolange auf 80° und dann 2 Tage auf 95—100° erhitzt. Man erhält nach dreimaliger Destillation 34 g Diglycidäther vom Siedep.$_{22}$ 103°.

3. Ersatz der Diazogruppe durch die Alkoxyl- bez. Aroxylgruppe.

Diese Reaktion ist unter dem Kapitel „die Diazogruppe" behandelt.

4. Anlagerung von Alkoholen oder Phenolen an ungesättigte Verbindungen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe vermögen sich nur in einigen wenigen Fällen mit Alkoholen zu Äthern zu vereinigen. Trimethyläthylen

[1]) E. v. Meyer, C. 1909, II, 1801.
[2]) Grieß, B. *13*, 248 (1880).
[3]) Würtz, A. ch. [3], *46*, 222 (1856).
[4]) Nef, A. *335*, 238 (1904).

mit 2 Gew.-T. Methylalkohol und $^1/_4$ Gew.-T. Schwefelsäure 4 Stunden im Rohr auf 95° erhitzt, liefert Methyl-tert.-amyläther in einer Ausbeute von 50%[1]). Unter ähnlichen Bedingungen geht Camphen quantitativ in Isobornylmethyläther[2]), Isopren in 2-Methylbutenolmethyläther über[3]).

Allylen $CH_3 \cdot C \equiv CH$ und Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ gehen durch mehrstündiges Erhitzen mit äthylalkoholischem Kali auf ca. 150° ersteres in Isopropenyläthyläther $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH_2$[4]), letzteres in Phenylvinyläthyläther $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot OC_2H_5$[5]) über. Hierdurch erklärt es sich, daß sowohl aus α-Chlorstyrol $C_6H_5 \cdot CCl : CH_2$ wie aus ω-Bromstyrol $C_6H_5 \cdot CH : CHBr$ der gleiche Phenylvinyläthyläther erhalten wird. Es folgt daraus ferner, daß man zur Erzielung von guten Ausbeuten bei diesen Umsetzungen hoch genug erhitzen muß, um die Anlagerung von Alkohol an das primär gebildete Phenylacetylen zu bewirken. Die Reaktion ist insofern von einiger Bedeutung, als man aus dem Phenylvinyläthyläther leicht durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure den für die Riechstoffindustrie wichtigen Phenylacetaldehyd erhalten kann.

Auch die Allenkohlenwasserstoffe vereinigen sich nach Vaubel[6]) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150—170° mit Alkoholen zu ungesättigten Äthern, z. B.

$$CH_2 = C = CH_2 + C_2H_5OH \quad = \quad CH_2 = CH - CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Leicht vollzieht sich die Anlagerung von Alkoholen an die doppelte und dreifache Kohlenstoffbindung unter der Einwirkung von Natriumalkoholat in vielen Fällen, wo die ungesättigte Gruppe mit einer Carbonyl- oder Cyangruppe verbunden ist, wie in den α,β-ungesättigten Aldehyden, Säureestern und Nitrilen. Die Reaktion besitzt präparatives Interesse für die Darstellung einiger Alkoxyfettsäureester, z. B. der Alkoxybernsteinsäureester aus Alkoholaten und Fumarsäureester:

$$CO_2R \cdot CH : CH \cdot CO_2R + R'OH \quad = \quad CO_2R \cdot CH(OR') \cdot CH_2 \cdot CO_2R;$$

ferner zur Gewinnung ungesättigter Äther, die aus den β-Alkoxyacrylsäuren, wie sie durch Anlagerung von Natriumalkoholaten an Acetylencarbonsäurenitrile und nachfolgende Verseifung leicht erhalten werden, beim trocknen Destillieren entstehen[7]):

$$R \cdot C \vdots C \cdot CN + R'OH \rightarrow R \cdot C(OR') : CH \cdot CN \rightarrow R \cdot C(OR') : CH \cdot CO_2H \rightarrow R \cdot C(OR') : CH_2.$$

Darstellung von β-Methoxybutyraldehyd[8]). Eine Mischung von 25 g Crotonaldehyd und 50 ccm absolutem Methylalkohol wird auf —10° abgekühlt und nach Neutralisieren der meist sauer reagierenden Mischung mit einigen Tropfen Kaliummethylatlösung mit 1 ccm 10%iger Kaliummethylatlösung versetzt. Die Temperatur steigt bis auf 40° und der Geruch nach Crotonaldehyd verschwindet. Nach eingetretener Abkühlung wird mit Essigsäure eben angesäuert, mit viel Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende β-Methoxybutyraldehyd wird unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Kp. 128°. Ausbeute 50%.

---

[1]) Reychler, C. *1907*, I, 1125. [2]) Semmler, B. *33*, 3429 (1900).
[3]) Eigene Beobachtung. [4]) Faworsky, J. pr. [2], *37*, 532 (1888).
[5]) Nef, A. *308*, 270 (1899): Moureu, C. r. *138*, 288 (1904).
[6]) B. *24*, 1685 (1891): *44*. 215 (1891). [7]) Moureu, C. r. *138*, 287 (1904).
[8]) Eigene Beobachtung.

Die Anlagerungen von Alkoholen an ungesättigte Verbindungen sind eingehend beschrieben in dem Kapitel „doppelte und dreifache Bindung".

5. Abspaltung von Alkohol aus Acetalen[1]).

Die Acetale der Aldehyde, Ketone, β-Diketone und β-Ketonsäureester gehen mit verschiedener Leichtigkeit unter Abspaltung von Alkohol in ungesättigte Äther über. Die Reaktion vollzieht sich in folgendem Sinne:

$$-CH_2-C(OR)_2- \;=\; -CH=C(OR)- + ROH.$$

Man erhält auf diesem Wege die Äther der mehr oder weniger labilen Enolformen obengenannter Carbonylverbindungen. Bei der leichten Zugänglichkeit der Acetale und dem meist glatten Verlauf der Alkoholabspaltung, bildet diese Methode den einfachsten, häufig einzigen Weg zur Gewinnung der Enoläther.

Am wenigsten leicht findet diese Alkoholabspaltung bei den Acetalen der aliphatischen Aldehyde statt. Zur Umwandlung des Acetaldehyd-diäthylacetals in Vinyläthyläther,

$$CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 = CH_2 : CH \cdot OC_2H_5 + C_2H_5OH,$$

ist längeres Erhitzen mit Chinolin und Phosphorpentoxyd erforderlich.

Viel leichter erfolgt die Alkoholabspaltung bei den Acetalen der Ketone, wo sie vielfach schon durch längeres Erwärmen mit einem passenden Katalysator (z. B. einer kleinen Menge phosphorsauren Chinolins) erzielt werden kann. Andernfalls verwendet man Mischungen von Acetylchlorid und Pyridin, Benzoylchlorid und Chinolin oder Phosphorpentoxyd und Chinolin, die schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die gewünschte Umwandlung bewirken. Siedet die entstehende Verbindung niedrig, wählt man zweckmäßig Chinolin und Benzoylchlorid, bei hochsiedenden Verbindungen dagegen Acetylchlorid und Pyridin. Ähnlich den Ketonacetalen verhalten sich die Acetale der Brenztraubensäureester $CH_3 \cdot C(OR)_2 \cdot COOR$.

Am leichtesten tritt die Alkoholabspaltung ein bei den Acetalen der β-Ketonsäureester und β-Diketone. β-Diäthoxybuttersäureester geht schon beim bloßen Destillieren zum Teil in β-Äthoxycrotonsäureester über. Zur Beschleunigung der Umwandlung und zur sicheren Zerstörung alles β-Diäthoxybuttersäureesters empfiehlt es sich, die Alkoholabspaltung durch Zusatz einer kleinen Menge eines Katalysators zu befördern, oder den Ester so lange mit Essigsäureanhydrid zu kochen, bis die berechnete Menge Äthylacetat übergegangen ist.

Beispiele. **Darstellung von Vinyläthyläther aus Acetaldehyd-diäthylacetal.** In einen mit langem, aufsteigendem Rohr versehenen Kolben bringt man 121 g (1 Mol.) P_2O_5 und dazu eine Mischung von 100 g (1 Mol.) des Acetals und 167 g (1 ½ Mol.) reinstem Chinolin (mit dem gewöhnlichen, käuflichen Chinolin ist die Ausbeute ganz minimal). An das oben mit Thermometer versehene Steigrohr schließt sich ein gut wirkender Kühler und an diesen die mit Kältemischung zu kühlende Vorlage an. Beim Erhitzen der Mischung im Ölbad tritt unter fortschreitender Bräunung der Masse bald eine lebhafte

---

[1]) Privatmitteilungen von L. Claisen. Dieselben bilden eine Ergänzung und Erweiterung der in den früheren Abhandlungen (B. *29*, 1005, 2932 (1896); *31*, 1019 (1898); *40*. 3908 (1907)) enthaltenen Angaben.

Reaktion ein und während und nach derselben geht unter allmählichem Steigen des Thermometers von 70—100° ein farbloses Destillat über. Durch viermalige Wiederholung der Operation, also im ganzen aus 400 g Acetal werden ca. 300 g dieses Destillats gewonnen, das neben dem Vinyläthyläther noch sehr viel unverändert gebliebenes Acetal (ca. 200 g) und Alkohol enthält. Durch sorgfältige Dephlegmation mit einem langen Hempelrohr scheidet man das niedriger siedende ab und unterwirft das zurückgewonnene Acetal einer erneuten Behandlung mit P_2O_5 und Chinolin. Die Ausbeute an ganz reinem, bei 35—35,5° siedendem Vinyläthyläther beträgt 75 g (31% der Theorie).

Darstellung von Isopropenyläthyläther aus Aceton-diäthylacetal[1]). $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_3 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH_2 + C_2H_5OH$. In einem Kolben mit langem Steigrohr und daran sich anschließendem absteigendem Kühler wird das Acetonacetal unter Zusatz einer kleinen Menge phosphorsauren Chinolins (2—3% vom Gewicht des Acetals) andauernd gekocht, indem man dafür sorgt, daß die Temperatur der oben am Steigrohr abziehenden Dämpfe 73—74° nicht wesentlich überschreitet. In 7—8 Stunden ist die Zerlegung beendet. Das in der Vorlage angesammelte Destillat wird zur Beseitigung des Alkohols mehrere Male mit Chlorcalciumlösung, die mit Ammoniak eben alkalisch gemacht worden ist, ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Die zweckmäßig über etwas calcinierter Soda auszuführende Rektifikation ergibt etwa 61% der Theorie an reinem Isopropenyläthyläther. — Bei der Darstellung des Äthers und allen damit auszuführenden Reaktionen ist zu beachten, daß er gegen alkalisches Wasser ziemlich beständig ist, dagegen von reinem Wasser langsam, von saurem Wasser fast momentan in Aceton und Alkohol zerlegt wird.

Darstellung der α-Phenylvinylalkyläther aus den Acetalen des Acetophenons. Die Acetophenonacetale spalten zwar schon für sich (ohne Zusatz eines Katalysators) beim Kochen Alkohol ab, doch ist die Zersetzung in der Regel nicht vollständig. Sie durch andauerndes Kochen zu vervollständigen, ist deshalb nicht angängig, weil dann ein Teil des entstandenen Phenylvinyl-alkyläthers sich weiter in C-Alkylacetophenone umlagert: $C_6H_5 \cdot C(OR) = CH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$. Nach den folgenden Methoden können die gewünschten Äther leicht erhalten werden.

a) **α-Phenylvinylmethyläther.** Zu Phosphorpentoxyd (1 Mol.) gibt man eine Mischung von Acetophenondimethylacetal (1 Mol.) und Pyridin (2 Mol.) und erhitzt 4 Stunden auf dem Wasserbad. Dann gießt man von dem Phosphorsäurekuchen ab, extrahiert noch einige Male mit Äther, entsäuert die Lösung durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, trocknet und destilliert im Vakuum, wobei der Methyläther sofort rein und innerhalb engster Grenzen (83—84° unter 15 mm. 197—198° unter gew. Druck) übergeht. Ausbeute 80% der Theorie.

b) **α-Phenylvinyläthyläther.** Acetophenondiäthylacetal wird zuerst mit Pyridin (etwas mehr als 1 Mol.) und dann mit der berechneten Menge reinen (salzsäurefreien) Acetylchlorids[2]) unter Eiskühlung und gutem Umschütteln allmählich versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird der krystallinische Brei 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Man verdünnt mit Äther, saugt von dem Pyridinsalz ab, schüttelt mehrmals mit verdünnter Natronlauge und destilliert im Vakuum ($Kp._{17}$ 90—100°). Ausbeute 70% der Theorie.

β-Äthoxycrotonsäureester aus β-Diäthoxybuttersäureester[3]). $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH$. Der aus Acetessigester durch Behandlung mit Alkohol und salzsaurem Formidoäther dargestellte Acetalester (siehe S. 157) wird in einem Fraktionskolben, dessen seitliches Abzugsrohr so hoch angesetzt sein muß, daß er nur den Abzug der Alkoholdämpfe, aber nicht des Esters erlaubt, andauernd gekocht, bis das meiste der zu erwartenden Alkoholmenge überdestilliert ist. Darauf fügt man, um die Spaltung zu vollenden, etwas Essigsäureanhydrid

---

[1]) Über Darstellung mittels Chinolin und Phosphorpentoxyd vgl. Claisen, B. *31*, 1021 (1898).

[2]) Aus käuflichem Acetylchlorid durch Destillation mit etwas Dimethylanilin.

[3]) Vgl. Claisen, B. *29*, 1006 (1896); Blaise und Maire, A. ch. [8], *15*, 567 (1908).

(etwa $^1/_3$ der berechneten Menge) zu und kocht weiter, bis kein Essigester mehr übergeht. Den Rückstand löst man in Äther, schüttelt zur Entfernung von etwas zurückgebildetem Acetessigester einigemal (bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion) mit Natronlauge aus, trocknet und destilliert, wobei fast alles als rasch erstarrende Masse bei 195—200° übergeht. Ausbeute sehr gut. — Sehr beschleunigt wird die Spaltung durch Zusatz eines Katalysators: einer kleinen Menge sublimierten Eisenchlorids oder phosphorsauren Chinolins. In diesem Falle empfiehlt es sich, um tiefergreifende Veränderungen (Kondensationen) zu vermeiden, den Siedepunkt durch Druckverminderung auf 100—120° herabzusetzen und nach beendeter Alkoholabspaltung zunächst im Vakuum abzudestillieren.

Für die Darstellung des Äthoxycrotonsäureesters ist übrigens die vorherige Isolierung des Diäthoxybuttersäureesters nicht notwendig, vielmehr kann beides, die Acetalisierung des Acetessigesters und die Spaltung des Acetalesters in Alkohol und β-Äthoxycrotonsäureester in einer Operation ausgeführt werden, wenn man sich einer der beiden folgenden Vorschriften bedient.

a) Acetessigester wird erst mit Orthoameisensäureester und dann mit reinem Acetylchlorid[1]) (beides in molekularem Verhältnis) zusammengebracht und die Mischung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Ablauf der lebhaften, von starker Salzsäureentwicklung begleiteten Reaktion wird noch 1 Stunde lang weiter erwärmt, dann im Vakuum destilliert und das erhaltene Produkt durch öfteres Ausschütteln mit Natronlauge von noch vorhandenem Acetessigester befreit, worauf man nochmals unter gewöhnlichem Druck destilliert. Oder man destilliert nur die flüchtigsten Anteile (Ameisensäureester und Essigester) ab, gießt den Rückstand in abgekühlte, verdünnte Natronlauge, nimmt mit Äther auf, schüttelt einige Male mit Natronlauge aus, trocknet und destilliert[2]). Ausbeute etwa 50%.

b) Mit wesentlich besserer Ausbeute, 70% der Theorie, in folgender Weise: 104 g Acetessigester, 120 g Alkohol, 120 g Orthoameisensäureester, dazu 4 g wasserfreies Eisenchlorid. Die Mischung wird 6 Stunden unter Rückfluß auf dem Drahtnetz gekocht. Alsdann Abdestillieren des meisten Alkohols, Verdünnen mit Äther, Wegnahme des Eisenchlorids mit etwas Eiswasser, Ausschütteln mit Natronlauge bis zum Ausbleiben der Eisenchloridreaktion, trocknen und destillieren, wobei fast alles bei 197—200° übergeht. Sollte ein erheblicher Teil erst bei höherer Temperatur (200—210°) sieden, so ist noch Diäthoxybuttersäureester vorhanden, den man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Äthoxycrotonsäureester verwandeln muß.

6. Darstellung von β-Alkoxycrotonsäureestern aus Anil-acet-essigester.

Nach L. Claisen[3]) kann mit Umgehung der Anwendung des teuren Orthoameisensäureesters, die O-Alkylierung des Acetessigesters sehr leicht und glatt auch so bewirkt werden, daß man denselben zunächst in Anilacetessigester (β-Phenylamino-crotonsäureester, $CH_3 \cdot C(:NC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ oder $CH_3C(NHC_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$) verwandelt und letzteren mit wasserfreier Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol zersetzt. Hierbei scheinen intermediär die β-Dialkoxybuttersäureester zu entstehen, die aber durch die vorhandene Schwefelsäure rasch in Alkohol und die β-Alkoxycrotonsäureester zerfallen:

$$1.\ 2\,CH_3 \cdot C(:NC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + H_2SO_4 + 4\,C_2H_5OH = 2\,CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_6H_5 + (C_2H_5NH_3)_2SO_4;$$

$$2.\ CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = CH_3C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5.$$

[1]) Über die in ganz anderem Sinne verlaufende Wirkung von Essigsäureanhydrid (Kondensation des Acetessigesters mit dem Orthoameisensäureester zu Äthoxymethylenacetessigester) vgl. Claisen, A. *297*, 1 (1897).

[2]) Vgl. auch Wislicenus und Schöllkopf, J. pr. Ch. [2], *95*, 281 (1917).

[3]) Privatmitteilung.

Die Reindarstellung des Anilacetessigesters ist dabei nicht notwendig.

Acetessigester wird mit der berechneten Menge Anilin vermischt und einige Tage stehen gelassen, bis das durch die Anilbildung entstandene Wasser sich als Schicht angesammelt hat. Das davon abgelassene Anil wird über Kaliumcarbonat getrocknet und dann in stark verdünnter ätherischer Lösung mit Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol (3 Mol. desselben auf 1 Mol. Anil) in ganz ähnlicher Weise behandelt, wie es bei der Umwandlung des Benzalanilins in Benzaldehyddiäthylacetal (S. 155) beschrieben ist. Unverändert gebliebener Acetessigester wird durch Ausschütteln mit Natronlauge aus der ätherischen Lösung entfernt. Ausbeute an reinem, sehr konstant bei 198—199° siedendem und beim Erkalten fast völlig fest werdendem Äthoxycrotonsäureester etwa 60% der Theorie.

7. Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Halogenäther und Acetale.

a) Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Halogenäther. Die leicht zugänglichen Halogenäther wie Monochlordimethyläther, sym. Dichlor- und Dibromdimethyläther, 1,1'- und 1,2-Dichlordiäthyläther (Darstellung derselben siehe S. 132) setzen sich mit Zinkalkylen oder Alkylmagnesiumhaloiden zu höher molekularen Äthern um[1]), z. B.:

$$CH_3OCH_2Cl + RMgCl = CH_3OCH_2 \cdot R + MgCl_2.$$

Man läßt in der Regel den zweckmäßig mit Äther verdünnten Halogenäther unter guter Kühlung und Rühren zu der in üblicher Weise dargestellten magnesiumorganischen Verbindung zutropfen. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig, wird aber gegen Ende ruhiger. Etwa unangegriffener Halogenäther läßt sich leicht durch Behandlung mit alkoholischem Natriummethylat entfernen. Die Ausbeuten betragen bei aliphatischen Halogenverbindungen 60—65%, bei aromatischen sind sie erheblich geringer.

Im asymmetrischen 1,2-Dichlordiäthyläther wird bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen nur das 1-ständige Chloratom ersetzt, unter Bildung von Chlorhydrinäthern[2]):

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl + RMgCl = C_2H_5O \cdot CHR \cdot CH_2Cl + MgCl_2.$$

Zinkalkyle reagieren dagegen mit beiden Chloratomen.

Durch Einwirkung von Halogenäthern auf Acetylendimagnesiumhaloide sind Äther der Acetylenglykole erhalten worden[3]), z. B.:

$$2\,RO \cdot CH_2Cl + MgX \cdot C{\equiv}C \cdot MgX = RO \cdot CH_2 \cdot C{\equiv}C \cdot CH_2 \cdot OR + 2\,MgXCl.$$

b) Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Acetale[2]). Die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Acetale verläuft nach folgender Gleichung:

$$R \cdot CH\langle^{OR'}_{OR'} + R''MgX = R \cdot CH\langle^{OR'}_{R''} + R'OMgX.$$

Man erhält auf diese Weise Äther primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohole, je nachdem man mit einem Acetal des Formaldehyds, eines höheren Aldehyds oder eines Ketons arbeitet.

---

[1]) Hamonet, C. r. *138*, 813 (1904); Bl. [3], *33*, 525 (1905); [4], *3*, 257 (1908); Lespieau, C. r. *144*, 1161 (1907); Reychler, Bl. [4], *1*, 1198 (1907); Victoria, R. *24*, 287 (1905); Zeltner und Tarassoff, B. *43*, 941 (1910) und die dortige Literaturzusammenstellung. [2]) Houben und Führer, B. *40*, 4994 (1907).

[3]) Tschitschibabin und Jelgasin, B. *47*, 49, 1843 (1914); Späth, M. *35*, 319 (1914); *36*, 1 (1914).

Die Umsetzung vollzieht sich im allgemeinen nicht in ätherischer Lösung, sondern erfordert höhere Temperaturen. Die in üblicher Weise dargestellte magnesiumorganische Verbindung wird daher zunächst durch Abdestillieren vom Äther befreit und dann erst mit dem Acetal in Reaktion gebracht. Am schwierigsten reagieren die Methylenacetale und die aliphatischen Aldehydacetale, leichter das Benzaldehydacetal und seine Homologen, am leichtesten die Ketonacetale.

Die Ausbeuten betragen im allgemeinen nicht über 50%. Die Methode dürfte daher nur in besonderen Fällen als Darstellungsmethode für Äther in Betracht kommen.

8. Darstellung von Halogenäthern.

Halogensubstituierte Äther, besonders die 1-Halogenäther, bei denen das Halogen und Sauerstoffatom am selben Kohlenstoffatom gebunden sind, sind für eine Reihe kernsynthetischen Prozesse, so für die Gewinnung höherer unsymmetrischer Äther (S. 131), von Äthern der Halohydrine[1]) und Glykole sowie von Alkoxysäuren[2]) von erheblicher Bedeutung. Ihre Verwendbarkeit zu Synthesen beruht darauf, daß in den 1-Halogenäthern das Halogen eine große Beweglichkeit besitzt, welche derjenigen in den Säurehaloiden nahekommt. Sie werden zwar selbst von Magnesium in ätherischer Lösung nicht angegriffen[3]), wohl aber setzen sie sich leicht mit fertigen metallorganischen Verbindungen um. Zu den Halogenäthern führen außer der Chlorierung von Äthern (siehe die Darstellung von 1,2-Dichlordiäthyläther, Lieben, A. *146*, 181 (1868)), der partiellen Umsetzung von Dihalogenparaffinen mit Natriumalkoholaten[4]) und anderen, den vorbesprochenen Methoden sich anlehnenden Verfahren[5]), folgende beiden für die Gewinnung der 1-Halogenäther besonders wichtigen und spezifischen Reaktionen:

a) Monohalogenäther entstehen durch Sättigen eines Gemisches von Aldehyden und Alkoholen mit Halogenwasserstoff, z. B.:

$$CH_2O + HOC_2H_5 + HCl = CH_2Cl \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Darstellung von Monochlordimethyläther[6]). Trioxymethylen wird durch Rohseide gepreßt, und mit acetonfreiem, trockenen Methylalkohol (5% mehr als berechnet) in einer Reibschale zu einem homogenen Brei verrieben, die Masse sodann in einen geräumigen Rundkolben gefüllt, der mit einfach durchbohrtem Stopfen versehen ist. Ein Rohr führt durch die Bohrung des Stopfens bis etwas über die Oberfläche des Breies einen kräftigen Strom trockenen Chlorwasserstoffes, der am besten einer Salzsäurebombe entnommen wird. Man kann die Reaktion so unter einem gewissen Druck vor sich gehen lassen, was sie außerordentlich beschleunigt. Doch muß man der Wider-

---

[1]) Houben und Führer, B. *40*, 4994 (1907).

[2]) Simonsen, Soc. *93*, 1777 (1908); Gauthier, A. ch. [8], *16*, 299 (1909).

[3]) Reychler, Bl. [4], *1*, 1198 (1907); wohl aber reagieren sie mit Zink, Filati und Gaspari, C. 1897, II, 1104.

[4]) Perkin, B. *27*, 216 (1894); Staworth und Perkin, Soc. *65*, 596 (1894); Hamonet, Bl. [3], *33*, 527 (1905); Dionneau, C. 1916, I, 2.

[5]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei Karvonen, B. *42*, 688 (1909).

[6]) Houben und Arnold, B. *40*, 4307 (1907); Litterscheid, A. *330*, 108 (1904); Litterscheid und Thimme, A. *334*, 49 (1904).

standskraft des Kolbens natürlich durch genaue Regulierung mittels eines geeigneten Ventils Rechnung tragen. Die anfänglich eintretende starke Erwärmung wird durch Eiswasserkühlung paralysiert. Im Verlauf der Reaktion löst sich das Trioxymethylen auf. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen wird. Kp. 59°. Ausbeute ca. 60%.

Dies Verfahren läßt sich mit Vorteil zur Gewinnung anderer Chlormethylalkyläther, sowie der entsprechenden Bromverbindungen[1]) verwenden. Die Ausbeuten betragen meist 85—95%. Die Chloräther können durch Behandlung mit Brom- oder Jodwasserstoff[2]) oder durch Erwärmen mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung[3]) in die Brom- bez. Jodäther verwandelt werden. Das Trocknen der Halogenäther erfolgt zweckmäßig mit P_2O_5[4]). Die Darstellung der Chlormethylalkyläther gelingt auch unter Verwendung wässeriger Formalinlösung[5]), doch macht sich, wenn es sich nicht um die Darstellung des Monochlordimethyläthers handelt, der oft recht beträchtliche Methylalkoholgehalt der Formalinlösung unliebsam bemerkbar.

Über weitere nach vorstehender Methode gewonnene Monohalogenäther siehe Würtz und Frapolli, A. *108*, 226 (1858); Geuther und Rübencamp, A. *225*, 269, Anm. (1884); Claus und Trainer, B. *19*, 3004 (1886). Als Beispiel eines komplizierteren Chlormethylalkyläthers sei auf die Darstellung des therapeutisch wichtigen Chlormethyl-menthyläthers (Forman) hingewiesen[6]).

b) 1,1'-Dihalogenäther entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Aldehyde, z. B.:

$$2\,CH_3\cdot CHO + 2\,HCl \longrightarrow 2\,CH_3\cdot CH\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}CH_3\cdot CHCl\\CH_3\cdot CHCl\end{matrix}\!\!>\!O.$$

Darstellung von sym. Dichlordimethyläther[7]). Man bringt in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben käufliches Trioxymethylen und eine Messerspitze pulverisiertes, geschmolzenes Chlorzink. Hierauf läßt man aus einem Tropftrichter Phosphortrichlorid allmählich einfließen. Die Masse erwärmt sich stark, verflüssigt sich und gerät ins Sieden. Wenn sich die Reaktion beruhigt hat, und das Trioxymethylen vollständig verschwunden ist, destilliert man die erhaltene syrupöse Flüssigkeit unter möglichst vermindertem Druck aus einem Ölbad unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 130—140°. In die mit Eis gut gekühlte Vorlage destilliert der Dichlormethyläther als farbloses, dünnflüssiges, an der Luft rauchendes Öl über. Aus 1 kg Trioxymethylen und 1 kg Phosphortrichlorid erhält man 900 g Dichlordimethyläther.

Den sym-*Dibromdimethyläther* gewinnt man in einer Ausbeute von 90% durch Einwirkung gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf Trioxymethylen[8]). Die Darstellung des 1,1'-*Dichlordiäthyläthers* erfolgt durch Sättigen von Acetaldehyd mit HCl unter guter Kühlung[9]).

---

[1]) Vgl. Hamonet, Bl. [4], *3*, 256 (1908).
[2]) Hamonet, Bl. [3], *33*, 526 (1905).
[3]) Houben und Führer, B. *40*, 4997 (1907).
[4]) Gauthier, A. ch. [8], *16*, 311 (1908).
[5]) Henry, B. *26*, Ref. 933 (1893); Kleber, A. *246*, 97 (1888).
[6]) Wedekind, B. *34*, 814 (1901).
[7]) Descudé, Bl. [3], *31*, 788 (1904); C. 1906, II, 226.
[8]) Tischtschenko, B. *20*, Ref. 701 (1887); Zeltner und Tarassoff, B. *43*, 942 (1910).
[9]) Kessel, A. *175*, 48 (1875); Geuther und Laatsch, A. *218*, 16 (1893).

II. Verhalten der Äther.

1. Verhalten der Äther beim Erhitzen.

a) Spaltung der Äther. Die Äther sind im allgemeinen gegen höhere Temperaturen ziemlich unempfindlich. Äthyläther zersetzt sich erst oberhalb 500° merklich, bei 550° zerfällt er rasch in Acetaldehyd und Äthan:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 \quad = \quad CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CH_3;$$

daneben entstehen die Zerfallsprodukte des Acetaldehyds: Kohlenoxyd und Methan[1]).

In analoger Weise zerfallen p-Chlor- und p-Brombenzyläthyläther beim Erhitzen in p-Chlor-, bez. p-Brom-benzaldehyd und Äthan[2]), Dibenzyläther bei 315° in Benzaldehyd und Toluol[3]), Cuminäther bei 370° in Cuminaldehyd und Cymol[4]).

Noch leichter wird der Benzhydryläther, namentlich in Gegenwart geringer, katalytisch wirkender Verunreinigungen, in Benzophenon, Diphenylmethan und Tetraphenyläthan gespalten[5]).

In etwas anderer Weise zersetzen sich nach Bamberger[6]) die Phenylalkyläther. Sie liefern beim Erhitzen auf 320—400° das entsprechende Phenol einerseits und einen Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe andererseits:

$$C_6H_5O \cdot C_nH_{2n+1} = C_6H_5OH + C_nH_{2n}.$$

Auffallend leicht wird der Camphenhydrat-äthyläther gespalten, der schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Camphen und Äthylalkohol zerfällt[7]).

b) Umlagerung der Enoläther. Ein interessantes Verhalten zeigen manche Enoläther, indem sie beim Erhitzen in die isomeren C-Alkylverbindungen umgelagert werden. So gehen die α-Phenylvinyl-alkyläther beim Erhitzen in die isomeren Phenylalkyl-methylketone über[8]):

$$C_6H_5 \cdot C(OR) : CH_2 \quad = \quad C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R.$$

Bei den Äthern mit höherem Alkylradikal genügt hierfür einfaches längeres Sieden unter gewöhnlichem Druck. Bei andauerndem Kochen des α-Phenylvinyl-propyläthers, $C_6H_5 \cdot C(OC_3H_7) : CH_2$, unter gewöhnlichem Druck tritt ein allmähliches Ansteigen des Siedepunktes von anfangs 225° auf etwa 245° ein. Durch mehrmalige Rektifikation des Produktes kann leicht reines Phenyl-n-butylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_3H_7$, vom Siedepunkt 250—251° erhalten werden.

Der Methyl- und Äthyläther lagern sich infolge ihrer niedrigeren Siedepunkte (198° bez. 211°) beim Kochen unter gewöhnlichem Druck nur äußerst langsam um. Durch Erhöhung des Druckes und dadurch bewirkte Erhöhung des Siedepunktes kann aber auch hier die gewünschte Umlagerung erzielt werden. Aus 45 g α-Phenylvinyl-äthyläther, die man unter 2 Atm. Über-

---

[1]) Nef, A. *318*, 198 (1901). [2]) Errera, B. *21*, Ref. 85 (1888).
[3]) Löwe, A. *241*, 375 (1887). [4]) Fileti, Soc. *48*, 776 (1885).
[5]) Nef, A. *298*, 232 (1897); Sabatier und Murat, C. r. *158*, 534 (1914).
[6]) Bamberger, B. *19*, 1818 (1886); vgl. auch Sabatier und Mailhe, C. r. *145*, 18 (1907); Sabatier und Senderens, Bl. [3], *33*, 616 (1905); Sabatier und Murat, Bl. [4], *11*, 122 (1912).
[7]) Eigene Beobachtung. [8]) Claisen, B. *29*, 2931 (1896).

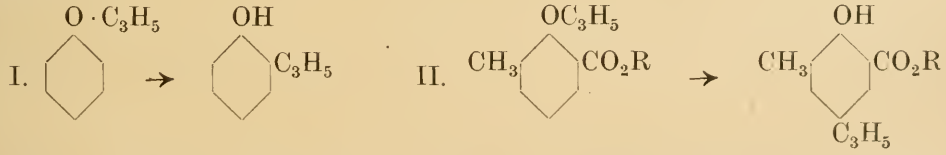
druck 9 Stunden lang sieden läßt, werden bei nachheriger Rektifikation 22 g reines Phenyl-n-propylketon vom Siedepunkt 230—232° erhalten.

Ganz besonders ausgeprägt ist die Neigung zu derartigen Umlagerungen bei den O-Allyläthern. Während die O-Alkylacetessigester mit den gewöhnlichen gesättigten Alkylen (Methyl, Äthyl, Propyl usw.) so gut wie keine Neigung zeigen, sich in die isomeren C-Derivate umzulagern, wird der O-Allylacetessigester beim Destillieren über etwas Salmiak fast vollständig in C-Allylacetessigester verwandelt:

$$CH_3 \cdot C(OC_3H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO_2C_2H_5.$$

Unter denselben Bedingungen lagert sich O-Allylacetylaceton $CH_3C(OC_3H_5):CH \cdot CO \cdot CH_3$ in C-Allylacetylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, der Allyläther des Oxymethylencamphers $C_8H_{14}\langle^{C=CH \cdot OC_3H_5}_{CO}$ in C-Allyl-formylcampher $C_8H_{14}\langle^{C(C_3H_5) \cdot CHO}_{CO}$ um[1]).

c) Umlagerung der Phenylallyläther. Während die Phenylalkyläther mit gesättigten Alkylradikalen beim Erhitzen entweder unverändert bleiben oder unter Abspaltung des Alkylrestes zerfallen (siehe oben), zeigen die Allyläther der Phenole ein den Allyläthern der β-Ketonsäureester und β-Diketone analoges Verhalten, insofern sie beim Erhitzen unter Wanderung der Allylgruppe vom Sauerstoff an den Kohlenstoff in die isomeren Allylphenole übergehen (L. Claisen[2])). Die Allylgruppe wandert ausschließlich in die o-Stellung zum Phenolhydroxyl, falls eine der beiden o-Stellungen frei ist, andernfalls in die p-Stellung. *Phenylallyläther* liefert o-*Allylphenol* (I), der *Allyläther* des o-*Kreskotinsäureesters* p-*Allyl*-o-*Kresotinsäureester* (II):



In den Allyläthern der Phenolcarbonsäuren und Phenolaldehyde wird, falls keine o-Stellung zum Phenolhydroxyl frei ist, die Carboxyl- bez. Aldehydgruppe ganz oder teilweise durch die Allylgruppe verdrängt, wobei erstere in Form von CO_2, letztere in Form von CO abgespalten wird.

Zur Umlagerung der Phenylallyläther in die isomeren Allylphenole kocht man die Allyläther in einer indifferenten Gasatmosphäre (Kohlendioxyd oder Wasserstoff), bis der an einem eingetauchten Thermometer gemessene Anfangssiedepunkt des Phenylallyläthers auf den sich nicht mehr ändernden Endsiedepunkt des Allylphenols gestiegen ist. Die Geschwindigkeit der Umlagerung hängt hierbei wesentlich von der Höhe des Siedepunktes des Phenylallyläthers ab. Der am niedrigsten siedende Phenylallyläther (Kp. 191°) erfordert zur Umlagerung 5—6stündiges Kochen; bei Allyläthern

[1]) Claisen, B. *45*, 3157 (1912).

[2]) L. Claisen, B. *45*, 3157 (1912); Claisen und Eisleb. A. *401*, 21 (1913.: Claisen, A. *418*, 69 (1919); E. Tietze, Diss., Bonn 1921; F. Roth, Diss., Bonn 1922).

mit höherem Siedepunkt (oberhalb 250°) erfolgt die Umlagerung sehr rasch, oft unter stürmischem Aufsieden. In letzterem Falle sind jedoch die Ausbeuten infolge der Bildung harziger Nebenprodukte erheblich geringer, als bei der langsamer verlaufenden Umlagerung niedrig siedender Allyläther. Es ist daher ratsamer, die Umlagerung hoch siedender Allyläther unterhalb ihres Siedepunktes zu bewirken. Das Fortschreiten und Ende der Umlagerung kann in diesem Falle durch Prüfung auf zunehmende und schließlich vollständige Löslichkeit in Alkali erkannt werden.

Zweckmäßiger ist es jedoch in diesen Fällen, den Siedepunkt des Allyläthers durch Druckverminderung um den gewünschten Betrag (auf ca. 200°) herabzusetzen, wobei man wiederum das Fortschreiten und Ende der Umlagerung an der Änderung des Siedepunktes erkennt.

Bei besonders hitzeempfindlichen Allyläthern kann es vorkommen, daß sie bez. die aus ihnen entstehenden Allylphenole zwar den Anfangssiedepunkt noch vertragen, aber bei dem höheren Endsiedepunkt doch schon beträchtliche Zersetzung erleiden. In solchen Fällen ist es erwünscht, den Anfangssiedepunkt während der ganzen Dauer der Operation beizubehalten, was leicht durch entsprechende Druckverminderung erreicht wird. Kennzeichen für den Fortgang der Umlagerung ist dann nicht mehr die Temperatur, sondern die Änderung des Druckes. Sobald zur Konstanthaltung des Siedepunktes keine weitere Druckverminderung mehr erforderlich ist, ist die Umlagerung beendet.

In einzelnen Fällen ist es vorteilhaft, die Umlagerung der Phenylallyläther in Lösung zu bewirken. Hierfür hat sich das Dimethylanilin, oder wenn ein etwas höherer Siedepunkt erwünscht ist, das Diäthylanilin, als Lösungsmittel besonders bewährt.

Darstellung von o-Allylphenol. In einem Fraktionskolben mit schräg aufwärts gerichtetem Ansatzrohr wird Phenylallyläther unter langsamem Überleiten von Kohlendioxyd so lange gekocht, bis das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer von 190° bis nahe an den Siedepunkt des o-Allylphenols (210°) gestiegen ist. Ungefähr 6 Stunden sind dafür erforderlich. Allyläther ist dann nicht mehr vorhanden; von dem entstandenen Allylphenol hat sich ein kleiner Teil (höchstens 4—6%) weiter in Methylcumaran verwandelt. Um dieses zu entfernen, löst man in dem 1½—2fachen Volumen 20%iger Natronlauge und schüttelt zweimal mit Petroläther aus. Das aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällte Allylphenol wird in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck destilliert. Kp. 220°, Kp.$_{12}$ 99°. Ausbeute 80%.

Darstellung von o, p-Dimethyl-o-allylphenol. 200 g o, p - Dimethylphenylallyläther läßt man im Kohlendioxydstrom unter 356 mm Druck sieden. Der Siedepunkt steigt innerhalb 2¼ Stunden von 194° auf 215°, wo er bei weiterem Kochen verbleibt. Man läßt im Kohlendioxydstrom erkalten. Das hellbräunlich gefärbte o.p-Dimethyl-p-allylphenol ist in Natronlauge klar löslich und geht unter 11 mm Druck so gut wie vollständig bei 116—117° über. Ausbeute 95%.

2. Verseifung der Äther.

Ebenso wie gegenüber Temperaturerhöhung sind die Äther auch gegenüber chemischen Agenzien im allgemeinen sehr beständig. Im Gegensatz zu den Säureestern werden sie durch Alkalien oder verdünnte Säuren nur sehr schwer gespalten.

a) *Verseifung durch Alkalien.* Bei genügend langer Einwirkung und hohen Temperaturen lassen sich die Phenoläther (nicht aber die rein

aliphatischen Äther) durch alkoholisches Alkali entalkylieren. So werden durch 15stündiges Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Ätzkali und der vierfachen Menge Alkohol auf 180—200° *Anisol* zu 11,6%, *Phenetol* zu 20% in Phenol umgewandelt[1]). *Anethol* verlangt zur Umwandlung in Anol sogar 24stündiges Schmelzen mit Ätzkali (8 Teile auf 10 Teile Anethol) bei 200 bis 230°[2]). Bei 300° wird selbst der sonst so beständige Diphenyläther durch 15%ige Natronlauge glatt zu Phenol verseift[3]).

Saure Substituenten im Kern begünstigen die Spaltung. So wird *Trinitroanisol* schon durch Erwärmen mit alkoholischem Kali verseift[4]). *Nitroanissäure*[5]) wird beim Erhitzen mit Wasser auf 220° in Nitrophenol, *Dinitroanissäure* ebenso bei 150° in Dinitroxybenzoesäure, bei 170° in Dinitrophenol übergeführt. Auffallend leicht wird auch der *Alizarin-1-methyläther* verseift, der schon durch längeres Kochen mit Barytwasser in Alizarin übergeht[6]).

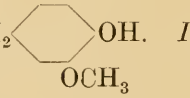
Leichter verläuft die Verseifung mit alkoholischer Lauge bei den Äthern mehrwertiger Phenole und zwar wird bei diesen im allgemeinen nur eine Alkylgruppe eliminiert. So liefert *Veratrol*[7]) beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge unter Druck auf ca. 200° Guajacol, die *Pyrogalloltrialkyläther*[8]) Pyrogallol-1,3-dialkyläther; auch in der *Opiansäure* $(CH_3O)_2(5,6)C_6H_2\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]CHO\end{cases}$ und vielen ihrer Derivate[9]), läßt sich durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht eine der Methoxylgruppen zum Hydroxyl verseifen.

b) *Verseifung durch Säuren.* Viel wichtiger und allgemeiner anwendbar ist die Spaltung der Äther durch Säuren oder saure Agenzien, insbesondere durch die Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen und Aluminiumchlorid. Am energischsten wirkt unter den Halogenwasserstoffsäuren die Jodwasserstoffsäure, mit deren Hilfe sich sämtliche Äther verseifen lassen. Handelt es sich um die Isolierung der Verseifungsprodukte, so ist bei Verwendung der Jodwasserstoffsäure stets zu bedenken, ob durch dieselbe nicht auch unerwünschte Reduktionswirkungen hervorgerufen werden können. Die außerordentlich kräftige Wirkung der Jodwasserstoffsäure dürfte nicht so sehr auf einer spezifischen Wirkung derselben, sondern auf dem größeren Konzentrationsgrad der Säure und der dadurch bedingten größeren Löslichkeit der Substanzen in derselben beruhen. Man wird daher auch mit anderen Säuren günstige Resultate erzielen können, wenn man, sei es durch Temperaturerhöhung, sei es durch Zusatz von Lösungsmitteln für eine innigere Mischung der zu entalkylierenden Verbindung mit dem Verseifungsmittel Sorge trägt.

Mit Salzsäure läßt sich demgemäß in offenen Gefäßen selbst bei ständigem Einleiten von Salzsäuregas nur bei ganz wenigen Substanzen eine

---

[1]) Störmer und Kalert, B. *34*, 1812 (1901); *36*, 3995 (1903).
[2]) Ladenburg, A. Suppl. *8*, 88 (1870).
[3]) Meyer und Bergius, B. *47*, 3158 (1914).
[4]) Cahours, A. *69*, 237 (1849); Salkowski, A. *174*, 259 (1874); vgl. Blom, H. c. A. *45*, 10 (1921). [5]) Salkowski und Rudolph, B. *10*, 1254 (1877).
[6]) Perkin, Soc. *91*, 2069 (1907).
[7]) D. R. P. 78910, 92651; vgl. Bouveault, Bl. [3], *19*, 75 (1898).
[8]) D. R. P. 162658 [9]) Liebermann, B. *19*, 2277 (1886).

Entalkylierung bewirken, z. B. beim o-*Methoxyacetophenon*[1]) und beim *Benzylphenyläther*[2]). Günstiger wirkt schon ein Erhitzen im geschlossenen Rohr. So gibt *Trimethylgallussäure* beim 1½stündigem Erhitzen mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure auf 100° unter partieller Entalkylierung *Syringasäure*[3]),  *Isobebeerin* wird durch 5stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120—130° vollständig entmethyliert[4]). *Trianisylbenzol* erfordert zur vollständigen Entmethylierung 6—8stündiges Erhitzen mit der 6—7fachen Menge konz. Salzsäure auf 160°[5]). Troeger und Müller[6]) erzielten eine Verseifung des *Cusparins* durch Erhitzen desselben im trockenen Salzsäurestrom auf 210°.

Eine vorzügliche Mischung und demgemäß eine günstige Entalkylierung erreicht man nach Klemenc[7]), indem man die Alkoxyverbindung mit salzsauren aromatischen Basen, z. B. Anilin- oder Toluidinchlorhydrat verschmilzt. Man vermengt zu diesem Zweck 1 Mol. der Verbindung mit 2—3 Mol. Anilinchlorhydrat und erhitzt im Ölbad bis zur Schmelze, die zwischen 180 und 230° eintritt. Der Beginn der Reaktion ist daran zu erkennen, daß eine dem oberen Ende des zweckmäßig aufgesetzten Steigrohres genäherte Bunsenflamme durch das entweichende Chlormethyl grüngefärbt wird. Nach ½—1 Stunde ist die Reaktion meistens zu Ende, und man gießt die noch heiße Schmelze in starke Salzsäure. Die weitere Verarbeitung ist von Fall zu Fall verschieden.

Auf die durch den basischen Charakter bedingte größere Löslichkeit ist auch die leichte Verseifbarkeit des *Phenetidins*[8]) und *Phenacetins*[9]) zurückzuführen, die schon durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure oder 66%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler glatt in p-Aminophenol übergeführt werden. Beim Phenacetin spaltet sich hierbei Essigester ab:

$$CH_3CO \cdot NHC_6H_4OC_2H_5 + H_2O = NH_2C_6H_4OH + CH_3COOC_2H_5.$$

Konzentrierte Bromwasserstoffsäure hat sich in vielen Fällen als ein vorzügliches Entalkylierungsmittel erwiesen, wenn man durch Zusatz von Eisessig für einen innigeren Kontakt mit der zu verseifenden Substanz Sorge trägt. Man löst zu diesem Zweck den Phenoläther in der 4—10fachen Menge Eisessig und fügt soviel konz. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,48) hinzu, daß noch keine Ausfällung der Substanz erfolgt. Nach mehrstündigem Kochen ist die Entalkylierung beendet[10]).

Durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure können sämtliche Äther, mit Ausnahme der rein aromatischen vom Typus des Diphenyläthers[11]),

[1]) Kostanecki und Edelstein, B. *38*, 1507 (1905).
[2]) Sintenis, A. *161*, 342 (1872).
[3]) Graebe und Martz, B. *36*, 215 (1903).
[4]) Scholtz, C. 1916, I, 709.
[5]) Schneider und Seebach, B. *54*, 2301 (1921).
[6]) Troeger u. Müller, C. 1915, 1. 91. [7]) Klemenc, B. *49*, 1371 (1916).
[8]) Franzen und Schmidt, J. pr. [2], *96*, 8 (1917).
[9]) Cohn, A. *309*, 234 (1894).
[10]) Störmer, B. *41*, 321 (1908); Seer und Scholl, A. *398*, 86 (1913); Liebermann, B. *42*, 1928 (1909); Pauly und Lockemann, B. *43*, 1813 (1910).
[11]) Hoffmeister, B. *3*, 747 (1870).

gespalten werden. Bei den acyclischen Äthern erfolgt diese Spaltung z. T. bereits bei 0°[1]). Über den günstigen Einfluß eines eventuellen Zusatzes von Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Phenol siehe bei der quantitativen Methoxylbestimmung.

Bei der Spaltung gemischter Äther durch Jodwasserstoffsäure, die a priori nach zwei Richtungen erfolgen kann

$$\left.\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\right\rangle O + HJ \begin{cases} \rightarrow RJ + HOR' \\ \rightarrow R'J + HOR \end{cases}$$

haben sich folgende Gesetzmäßigkeiten ergeben[2]):

Wird ein gemischter Äther durch Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radikalen. Sind beide Radikale einander isomer, so verbindet sich das Halogen mit demjenigen Radikal, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableiten läßt. Lassen sich beide Radikale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so geht das Halogen an dasjenige, welches die primäre Struktur besitzt. Eine Ausnahme macht jedoch, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, der Propyl-isopropyl-äther, indem das Halogen nicht an das primäre Radikal Propyl, sondern an das sekundäre Isopropyl tritt.

Bei zwei- und dreiwertigen Äthern findet die Spaltung in dem Sinne statt, daß das Halogen sich mit den einwertigen Radikalen verbindet.

Bei energischer Einwirkung der Jodwasserstoffsäure wird naturgemäß der zunächst entstehende Alkohol ebenfalls in das Jodid übergeführt.

Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die acyclischen Äther in Alkylschwefelsäuren übergeführt. Die Alkyläther des Alizarins und anderer Polyoxyanthrachinone lassen sich am besten durch Erwärmen mit Schwefelsäure von 60° Bé partiell entalkylieren und zwar werden die in 1-Stellung befindlichen Alkoxyle zuerst verseift[3]). Günstig wirkt auch hier wieder ein Zusatz von Eisessig. So wird das Phenyldianisylcarbinol $C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4OCH_3)_2$ glatt zum Benzaurin verseift, wenn man es in der fünffachen Menge Eisessig löst, verdünnte Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung hinzufügt und kocht, bis eine Probe sich klar in Alkali löst (ca. 12 Stunden[4])).

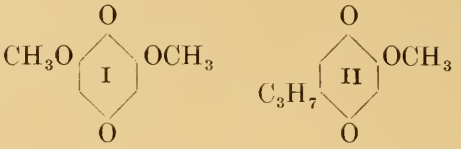
Bei Verwendung konzentrierterer Schwefelsäure wird der Alkohol größtenteils in das zugehörige Acetat umgewandelt. Beispielsweise wird das *Phenylphenetol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$, durch 48stündiges Kochen mit der doppelten Menge Eisessig und der halben 70%iger Schwefelsäure mit einer Ausbeute von 65—70% in Phenyläthylacetat übergeführt[5]).

Salpetersäure wirkt ebenfalls entalkylierend, doch treten naturgemäß leicht Nebenreaktionen, Nitrierung und Oxydationen ein. So wird *Dihydroanethol* $C_3H_7 \cdot C_6H_4OCH_3$ durch Erwärmen mit Eisessig-Salpetersäure z. T. in Dinitropropylphenol übergeführt[6]). *Trimethylpyrogallol*[7])

---

[1]) Silva, A. ch. [5], *7*, 429 (1876). [2]) Lippert, A. *276*, 196 (1893).
[3]) Graebe, A. *349*, 211 (1906); D. R. P. 158278.
[4]) Baeyer und Villiger, B. *36*, 2791 (1903).
[5]) Wohl und Berthold, B. *43*, 2177 (1910).
[6]) Thoms und Drauzburg, B. *44*, 2125 (1911).
[7]) Will, B. *21*, 608 (1888).

liefert neben dem normalen Nitroderivat 2,6-Dimethoxychinon (I). *Dihydroasaron*[1]) $C_6H_2\begin{cases}[1]C_3H_7\\[2,4,5](OCH_3)_3\end{cases}$, Methoxypropylchinon (II):



c) Verseifung durch Aluminiumchlorid. Ein Entalkylierungsmittel von weitgehender Anwendungsfähigkeit, speziell zur Spaltung von Phenoläthern, wurde von Gattermann und Hartmann[2]) in dem Aluminiumchlorid aufgefunden. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5OCH_3 + AlCl_3 \;=\; (C_6H_5O)_3Al + 3\,CH_3Cl.$$

Zur Ausführung der Reaktion versetzt man den Phenoläther, eventuell unter Kühlung, mit der ½—1½fachen Gewichtsmenge feinpulverisierten Aluminiumchlorids und erwärmt darauf das Gemisch im offenen Kölbchen einige Stunden auf 120—200°, je nach der Leichtigkeit mit der die Entalkylierung erfolgt. Nach beendeter Verseifung zersetzt man die Aluminiumverbindung mit Wasser und wenig Salzsäure und befreit die entstandenen Phenole durch Behandlung mit Äther und Lauge von unverändertem Ausgangsmaterial. Zur Milderung der Reaktion (z. B. bei den Nitrophenoläthern) ist der Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels wie Schwefelkohlenstoff[3]), Benzol[4]) oder auch Antimontrichlorid[5]) empfehlenswert. Bei vorsichtigem Arbeiten lassen sich auf diesem Wege sogar die Äther von Oxyaldehyden verseifen[6]).

Durch Anwendung einer unzureichenden Menge Aluminiumchlorid, deren Menge in jedem Einzelfall durch einen Vorversuch zu ermitteln ist und Anwendung stärkerer oder geringerer Verdünnung lassen sich mit Aluminiumchlorid die Äther mehrwertiger Phenole partiell entalkylieren[7]).

Darstellung von Guäthol[8]). Die Mischung von 100 kg Brenzcatechindiäthyläther und 80 kg Benzol werden mit 80 kg $AlCl_3$ versetzt, und zunächst schwach, dann auf dem Dampfbade erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die Reaktionsmasse, die sich während der Umsetzung verdickt, übergießt man mit Salzsäure und Wasser, destilliert das Benzol und hierauf das Guäthol mit Wasserdampf ab.

d) Verseifung durch Phosphoroxychlorid. Bei Untersuchungen über die Bildung von Guajacolphosphorsäureestern beobachteten Anger und Dupuis[9]), daß Guajacol beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und überschüssigem Pyridin auf 120° größtenteils in Brenzcatechin und Chlormethyl gespalten wird. Phosphorsäureester werden hierbei nicht gebildet.

e) Übertragung von Alkylgruppen beim Erhitzen von Phenolätherearbonsäuren. Destilliert man Methylsalicylsäure unter gewöhnlichem Druck, so geht sie zu etwa 50—60 % in ein Gemisch von Salicylsäuremethylester und

[1]) Thoms und Herzog, B. *36*, 856 (1903); vgl. Thoms und Zernick, B. *36*, 860 (1903); Decker und Solonina, B. *35*, 3218 (1902).
[2]) B. *25*, 3531 (1892); D. R. P. 70718. [3]) Auwers, B. *36*, 3891 (1903).
[4]) Ullmann und Brittner, B. *42*, 2539 (1909); Mudrovcic, M. *34*, 1428 (1913).
[5]) Baeyer, A. *372*, 101 (1909). [6]) D. R. P. 193958.
[7]) Auwers und Rietz, B. *40*, 3514 (1907). [8]) D. R. P. 94852.
[9]) Auger und Dupuis, C. r. *144*, 1151 (1908).

Methylsalicylsäuremethylester über; daneben entsteht eine sehr geringe Menge Phenol, wahrscheinlich aus primär gebildeter Salicylsäure[1]). Es handelt sich demnach bei dieser Reaktion um eine Übertragung einer Methylgruppe vom Hydroxyl zum Carboxyl, die z. T. innerhalb desselben Moleküls, z. T. zwischen zwei Molekülen vor sich geht:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2CH_3\end{cases}; \quad 2\,C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2CH_3\end{cases} + \left[C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}\right].$$

m- und p-Oxybenzoesäure zeigen die Reaktion nur in sehr geringem Umfange, dagegen gibt Trimethyläthergallussäure beim 4stündigen Erhitzen über den Kp. ca. 50 % Trimethylgallussäuremethylester. Nitrogruppen begünstigen die Reaktion, die in diesem Falle schon bei der Destillation im Vakuum eintritt[2]).

Eine analoge Reaktion spielt sich bei der trockenen Destillation der Kalksalze vieler aromatischer Äthersäuren ab, die wie G. Goldschmiedt und Herzig[3]) und eine Reihe anderer Forscher[4]) zeigten, neben anderen Produkten auch die Ester der Äthersäuren liefern.

f) *Spaltung durch metallorganische Verbindungen.* Durch Erhitzen mit Alkylmagnesiumhaloiden auf höhere Temperatur werden die Phenoläther im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5OCH_3 + CH_3MgJ \quad = \quad C_6H_5OMgJ + C_2H_6$$

gespalten[5]). Anisol liefert bei 200—220° 85 % Phenol. Die rein aliphatischen Äther werden demgegenüber selbst bei höherer Temperatur nur recht langsam zerlegt. Natriumalkyle vermögen jedoch auch aliphatische Äther zu spalten[6]).

g) *Spaltung der Äther durch Säurechloride.* Säurechloride reagieren so nicht mit den Äthern. Versetzt man jedoch ein Gemisch von Diäthyläther und Acetylchlorid mit etwa dem halben Gewichtsteil pulverisierten, geschmolzenen Chlorzinks, so vollzieht sich unter lebhafter Erwärmung eine Spaltung des Äthers in Chloräthyl und Essigsäureäthylester[7]):

$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + CH_3COCl \quad = \quad C_2H_5Cl + CH_3COOC_2H_5.$$

Bei asymmetrischen Äthern verläuft die Spaltung nach beiden möglichen Richtungen, z. B.

$$2\,CH_3OC_5H_{11} + 2\,CH_3COCl \begin{cases} \rightarrow CH_3Cl + CH_3 \cdot COOC_5H_{11} \\ \rightarrow C_5H_{11}Cl + CH_3 \cdot COOCH_3 \end{cases}.$$

h) *Intramolekulare Entalkylierung.* Diese Reaktion kann beim Erhitzen solcher Verbindungen eintreten, die außer der Alkoxylgruppe ein leicht bewegliches Halogenatom enthalten. So zerfällt p-*Methoxytriphenylchlor-*

---

[1]) Pollak und Feldscharek, M. *29*, 139 (1908); vgl. Graebe, A. *142*, 327 (1867); B. *21*, 502 (1888).

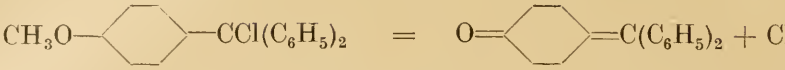
[2]) Pollak und Goldstein, A. *351*, 161 (1907). [3]) M. *3*, 126 (1882).

[4]) Heinisch, M. *14*, 455 (1893); *15*, 235 (1894); Arnstein, M. *15*, 295 (1894); Hübner, M. *15*, 719 (1894).

[5]) Simonis und Remmert, B. *47*, 269 (1914); Späth, B. *47*, 766 (1914); M. *35*, 319 (1914). [6]) Schorigin, B. *43*, 1931 (1910).

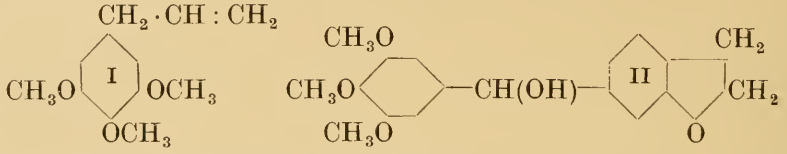
[7]) Descudé, C. r. *132*, 1129 (1901); vgl. Wedekind und Häußermann, B. *34*, 2081 (1901).

methan beim Erhitzen auf 180—200° glatt in Chlormethyl und Diphenylchinomethan[1]):



Beim Erhitzen von *Berberinchlorhydrat* auf 200° im CO_2-Strom entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl ein dunkelrot gefärbtes Phenolbetain, das *Berberubin*, aus dem mit Jodmethyl das Berberinhydrojodid zurückgebildet wird[2]).

i) *Ersatz der Alkoxylgruppe durch Wasserstoff.* Ersatz von Methoxyl durch Wasserstoff ist bei der Reduktion einiger Trimethylpyrogallolderivate mit Natrium und Alkohol beobachtet worden. *Trimethylgallussäure* liefert hierbei unter Abspaltung zweier Methoxyle m-Methoxybenzoesäure[3]); beim *Elemicin* (I)[4]) und dem *Leuko-trimethyl-galloylcumaran* (II)[5])



wird nur die mittelständige Methoxylgruppe eliminiert.

Der *Acetolmethyläther* $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OCH_3$ geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Aceton über[6]).

Ein eigentümlicher Ersatz einer Äthoxylgruppe durch Wasserstoff wurde beim Erhitzen des p-Äthoxy-triphenylcarbinol-äthyläthers mit Essigsäureanhydrid, Essigsäure oder Acetylchlorid beobachtet. Hierbei entsteht das Äthoxy-triphenylmethan $C_2H_5OC_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$[7]). Der Dimethyläther liefert dagegen wie der Triphenylcarbinoläthyläther das entsprechende Carbinol.

k) *Verseifung der Enoläther.* Ein hinsichtlich ihrer Verseifbarkeit von den übrigen Äthern völlig abweichendes Verhalten zeigen die Enoläther, d. h. diejenigen Äther, in denen sich die Alkoxylgruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindet. Dieselben sind gegen alkalische Agenzien sehr beständig, werden jedoch bereits durch ganz verdünnte Säuren, häufig schon in der Kälte, glatt in Alkohol und Aldehyde bez. Ketone gespalten, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot OC_2H_5 + H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO + C_2H_5OH.$$

So liefert der *Isopropenyläthyläther* $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH_2$ bereits mit 1%iger Schwefelsäure in der Kälte Aceton und Äthylalkohol[8]), der *Phenylvinyläthyläther* $C_6H_5CH = CH \cdot OC_2H_5$ zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) oder Phosphorsäure glatt in Alkohol und Phenylacet-

---

[1]) Bistrzycki und Herbst, B. *36*, 2335 (1903).
[2]) Frerichs, Ar. *248*, 276 (1910); Frerichs und Stoepel. Ar. *251*, 321 (1913).
[3]) Semmler, B. *41*, 1774 (1908). [4]) Semmler, B. *41*, 2556 (1908).
[5]) Kostanecki und Lampe, B. *41*, 1327 (1908).
[6]) Erlenbach, A. *269*, 28 (1892).
[7]) Bistrzycki und Herbst, B. *35*, 3135 (1903); vgl. auch Allen und Kölliker, A. *227*, 116; Herzig und Wengraf, M. *22*, 612 (1901); B. *35*, 1834 (1903). [8]) Faworsky, J. pr. [2], *37*, 534 (1888).

aldehyd[1]) (Darstellung von Phenylacetaldehyd). Weitere Beispiele siehe Tschitschibabin, J. pr. (2) *74*, 424 (1906); Eltekow, B. *10*, 705, 1502 (1877); Wislicenus, A. *192*, 119 (1878); Knorr und Hörlein, B. *39*, 1410, Anm. (1906); Windaus, B. *39*, 2253 (1906).

Diese auffallend leichte Verseifbarkeit der Enoläther ist auf die durch die Alkoxylgruppe gesteigerte Additionsfähigkeit der Doppelbindung in den Enoläthern[2]) zurückzuführen. Auf dieser großen Additionsfähigkeit beruht auch die interessante und technisch verwertbare Überführung des Dichlorvinyl-äthyläthers $CHCl = CCl \cdot OC_2H_5$ in Chloressigsäure (mit Wasser), Chloressigester (mit Alkohol), Chloracetylchlorid (mit Salzsäure) und Dichloracetylchlorid (mit Chlor); vgl. Ch. Ztg. *35*, 1053 (1911).

III. Erkennung der Äther.

Unterscheidung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe.

Der Nachweis und die Erkennung der Äther beruht auf ihrer Spaltbarkeit durch Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere Jodwasserstoffsäure. Von den anderen typischen Alkoxylverbindungen, den Acetalen und Orthosäureestern, unterscheiden sie sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber verdünnten Mineralsäuren — eine Ausnahme bilden die Enoläther — von den Säureestern durch ihre Beständigkeit gegenüber alkalischen Agenzien.

Gelegentlich kann es sich darum handeln, die Natur des beim Verseifen mit Jodwasserstoffsäure abgespaltenen Jodalkyls festzustellen. Stehen größere Substanzmengen zur Verfügung, so kann man das gebildete Jodalkyl als solches isolieren und identifizieren. Jodmethyl Kp. 42°; Jodäthyl Kp. 72°.

Meist wird es jedoch zweckmäßiger sein, das abgespaltene Jodalkyl in ein charakteristisches Derivat überzuführen. Dies gelingt durch Einleiten der Jodalkyldämpfe in Dimethylanilin[3]). Jodmethyl liefert rasch das *Trimethyl-phenylammoniumjodid*, F. 211—212°, schwer löslich in Chloroform, Jodäthyl erheblich langsamer das *Dimethyläthyl-phenylammoniumjodid*, F. 136°, spielend löslich in Chloroform.

Besser ist es noch, das Dimethylanilin durch eine 10%ige alkoholische Lösung von Trimethylamin[4]) zu ersetzen, dessen Jodmethylat und Jodäthylat leicht und quantitativ entstehen und sich gegebenenfalls durch Krystallisation aus absolutem Alkohol bequem voneinander trennen lassen.

Das von Beckmann[5]) angegebene Verfahren zum Nachweis der Methoxyl- bez. Äthoxylgruppe durch Erhitzen der Substanz mit Phenylisocyanat auf 150° und Charakterisierung des dabei entstehenden Methyl- bez. Äthylphenylurethans dürfte nur einer beschränkten Anwendung fähig sein, und sich nur auf solche Verbindungen erstrecken, in denen das Alkoxyl auffallend locker gebunden ist.

---

[1]) Nef, A. *308*, 271 (1899); Moureu, C. r. *138*, 288 (1904).
[2]) K. H. Meyer, A. *398*, 71 (1913).
[3]) Feist, B. *33*, 2094 (1909); Willstätter und Stoll, A. *378*, 23 (1911).
[4]) Willstätter und Ulzinger, A. *382*, 148 (1911).
[5]) Beckmann, A. *292*, 9, 13 (1896).

IV. Quantitative Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe.

1. Methode von Zeisel.

Die leichte Spaltbarkeit der Äther insbesondere der Phenoläther durch siedende Jodwasserstoffsäure ist von Zeisel[1]) zu einer eleganten und zuverlässigen Methode zur quantitativen Bestimmung der in einer Verbindung enthaltenen Methoxyl- oder Äthoxylgruppen verwertet worden. Die Methode beruht darauf, daß man die bei der Verseifung entstehenden Dämpfe von Jodmethyl bez. Jodäthyl in alkoholische Silbernitratlösung leitet, mit der sie sich glatt unter Bildung von Jodsilber, bez. der durch Wasser leicht zerlegbaren Doppelverbindung $AgJ \cdot 2\,AgNO_3$ umsetzen. Aus der gebildeten Menge Jodsilber läßt sich dann die äquivalente Menge Methoxyl bez. Äthoxyl berechnen. Dabei liefert ein Äthoxyl genau soviel Jodsilber wie ein Methoxyl. Es muß daher von vornherein die Natur der Alkoxylgruppe oder das Verhältnis beider nebeneinander bekannt sein. Vgl. oben den qualitativen Nachweis der Methoxyl- und Äthoxylgruppe.

Die auf 100 Teile einer Verbindung bei der Methoxylbestimmung erhaltene Menge Jodsilber bezeichnet man nach Zeisel als ihre Jodsilberzahl.

Angesichts der großen Zahl methoxylhaltiger Verbindungen unter den verschiedenartigsten Pflanzenstoffen, z. B. Alkaloiden, Harzen, ätherischen Ölen, Pflanzenfarbstoffen usw. beansprucht die Bestimmung der Methoxylzahl eine ganz besondere Bedeutung.

Ausführung der Zeiselschen Methoxylbestimmung.

Die Anordnung des ursprünglich von Zeisel beschriebenen, jetzt allerdings kaum mehr verwendeten Apparats zeigt Abb. 7.

Die Substanz, 0,2—0,3 g, wird in dem Zersetzungskölbchen A von 30—35 ccm Inhalt mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7, Kp. 127°, durch ein Glycerinbad langsam bis zum Sieden der Säure erhitzt. Einige unglasierte Tonscherben dienen zur Verhinderung des Siedeverzuges. Der Kolben A ist mit einem mit Wasser von 40—50° gespeisten Rückflußkühler verbunden, an den vermittelst eines Korkstopfens ein Geißlerscher Kaliapparat G angeschlossen ist, der mit einer Aufschwemmung von ¼—½ g roten Phosphors beschickt ist. Derselbe steht während des Versuches in einem auf ca. 50—60° zu haltenden Wasserbad und dient dazu, den durchstreichenden Jodmethyldampf von mitgerissener Jodwasserstoffsäure zu befreien. Ein langsam durch das seitliche Einleitungsrohr des Zersetzungskölbchens eintretender Kohlensäurestrom führt die gebildeten Jodmethyldämpfe durch den Waschapparat, der sie von Jodwasserstoff und Joddämpfen befreit, in die mit 50 bez. 25 ccm alkoholischer Silbernitratlösung (siehe unten) beschickten beiden Vorlagen.

10—15 Minuten nach Beginn des Siedens der Jodwasserstoffsäure zeigt sich in der ersten Vorlage die erste Trübung, die nun schnell in einen reichlichen, weißen Niederschlag der Doppelverbindung $AgJ \cdot 2\,AgNO_3$ übergeht.

Das Ende der Operation, das in der Regel nach 1—1½ Stunden erreicht ist, erkennt man an der plötzlichen Klärung der über dem nun krystallinisch gewordenen Niederschlag stehenden Flüssigkeit.

---

[1]) Zeisel, M. *6*, 989 (1885).

Die zweite Vorlage bleibt fast immer ganz klar; trübt sie sich auch nach Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser nach mehreren Minuten nicht, so bleibt sie weiter unberücksichtigt.

Nun wird der Inhalt des Kölbchens in ein Becherglas von ca. 600 ccm gespült und mit Wasser auf insgesamt 500 ccm verdünnt. Von den Glasröhrchen wird der anhaftende, meist durch etwas Phosphorsilber dunkel gefärbte Niederschlag mittels einer Federfahne und Spritzflasche entfernt. Dann säuert man mit 5—10 Tropfen verdünnter Salpetersäure an und läßt ½—1 Stunde auf dem kochenden Wasserbad stehen. Dadurch wird das Doppelsalz $AgJ \cdot 2\,AgNO_3$ in gut filtrierendes Jodsilber verwandelt, das nach dem Erkalten in üblicher Weise filtriert und zur Wägung gebracht wird.

Selbstverständlich kann das Jodsilber auch maßanalytisch bestimmt werden. Da sich jedoch der Titer der alkoholischen Silbernitratlösung rasch ändert, ist dieses Verfahren nur bei etwaigen Serienversuchen von Vorteil[1]).

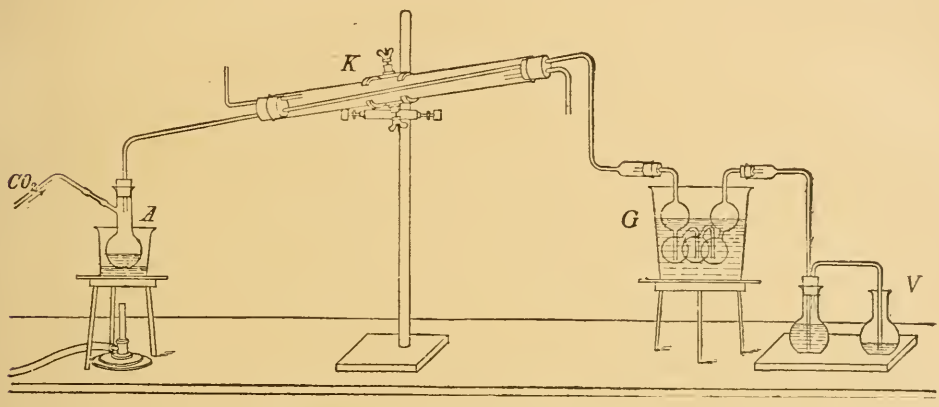


Abb. 7.
Methoxylapparat nach Zeisel.
A = Zersetzungskölbchen. G = Waschapparat für den roten Phosphor. V = Vorlage für das Silbernitrat.

Die Berechnung gestaltet sich sehr einfach. 100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen

13,20 Gewichtsteilen CH_3O oder
19,21 „ C_2H_5O.

Bereitung der Reagenzien[2]). Die Jodwasserstoffsäure muß frei von Schwefel- und Phosphorverbindungen sein, sie soll daher nicht durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Jod bereitet werden. Bei einem Blindversuch darf sie keine bei Zusatz von Wasser hervortretende Trübung von Schwefelsilber in der Silbernitratlösung erzeugen. Dagegen ist die Bildung eines geringen braunen Anflugs an der Mündung des Einleitungsrohres kaum zu vermeiden. Seine Menge beträgt unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen bei reinen Reagenzien nicht über 0.5 mg; er rührt bei Verwendung reiner Jodwasserstoffsäure von dem zur Reinigung der Jodmethyldämpfe verwendeten roten Phosphor her.

Darstellung von Jodwasserstoffsäure s. G. 1,7. *Man übergießt 300 g trocknes Jod, von feuchtem entsprechend mehr, in einem Literkolben mit 300 ccm Wasser, trägt unter Umschwenken 15 g roten Phosphor in kleinen Portionen ein, gibt nach erfolgter Lösung des Jods weitere 5 g Phosphor hinzu, verdünnt mit wenigstens 100 ccm Wasser und hält die Flüssigkeit unter Rückfluß im Sieden, bis sie fast farblos geworden ist. Ist dies nach ½ Stunde*

[1]) Gregor, M. *19*, 116 (1898); vgl auch Klemene, M. *34*, 901 (1913).
[2]) Vgl. Zeisel und Fanto, Fr. *42*, 549 (1903); Stritar, Fr. *42*, 579 (1903).

noch nicht erreicht, so gibt man noch etwas Wasser und Phosphor hinzu. Nach dem Erkalten filtriert man durch Asbest und destilliert unter Vermeidung von Korkverbindungen aus einer Literretorte. Die Fraktion 125—127° wird durch einen blinden Versuch im Methoxylbestimmungsapparat auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

Eine für die Methoxylbestimmung nach Zeisel besonders bereitete Jodwasserstoffsäure s. G. 1,7, sowie eine gelegentlich zur Anwendung gelangende vom s. G. 1,96 wird von der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebracht.

Die alkoholische Silbernitratlösung wird durch Auflösen von 20 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser und Zusatz von 450 ccm reinem, über Ätzkali destilliertem Alkohol bereitet. Sie hält sich im Dunkeln längere Zeit klar, andernfalls genügt einfaches Filtrieren, um sie wieder brauchbar zu machen.

Der rote Phosphor für das Waschgefäß wird zur Reinigung ½ Stunde auf dem Wasserbad mit ammoniakalischem Wasser digeriert, dann mit Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Manchmal lassen sich auf diesem Wege gewisse flüchtige Verunreinigungen nicht beseitigen. In diesem Falle hilft nach Stritar[1]) ein längeres Kochen mit 10%iger Natronlauge. Eine Füllung des Apparates genügt für 4—5 Bestimmungen.

Modifikationen des Zeiselschen Apparates.

Modifikationen des Zeiselschen Apparates sind von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden[2]).

Zwei sehr zweckmäßige, durchgehend mit Glasschliffen versehene Apparate sind von Zeisel und Fanto[3]), sowie von Stritar[4]) beschrieben worden. Abb. 8 und 9.

Ersterer ist noch mit Rückflußkühlung versehen, da er ursprünglich für die Propyljodidbestimmung Verwendung finden sollte. Aber auch zu diesem Zweck ist eine besondere Kühlvorrichtung überflüssig und deshalb bei dem Apparat von Stritar in Wegfall gekommen.

Bemerkungen zur Zeiselschen Methoxylbestimmung.

Die Zeiselsche Methode der Methoxylbestimmung ist in gleicher Weise für halogenhaltige Substanzen sowie auch für Nitroverbindungen anwendbar, für schwefelhaltige Substanzen ist dagegen eine besondere Modifikation erforderlich (siehe unten Methode von Kirpal und Bühn).

Etwa im Molekül vorhandene Methylendioxygruppen $CH_2\begin{matrix}O—\\O—\end{matrix}$ werden durch Jodwasserstoffsäure unter Kohleabscheidung zersetzt. Ihre Anwesenheit ist daher für den Ausfall der Methoxylbestimmung ohne Einfluß.

Schwierigkeiten können sich ergeben, wenn die Substanz außer Methoxyl noch an Stickstoff gebundene Methylgruppen enthält. Dieselben werden zwar im allgemeinen sehr viel schwerer abgespalten, doch können Fälle vorkommen, wo die Alkylabspaltung am Stickstoff groß genug ist, um die Brauchbarkeit der Zeiselschen Methode in Frage zu stellen[5]).

Häufig kommt es vor, daß sich die Substanz beim Kochen mit der

---

[1]) Stritar, Fr. *42*, 579 (1903).

[2]) Benedict und Grüßner, Ch. Z. *13*, 872 (1889); Ehmann, Ch. Z. *14*, 1767 (1890); Bamberger, M. *15*, 509 (1894); H. Meyer, M. *25*, 1213 (1904).

[3]) Zeisel u. Fanto, Fr. *42*, 549 (1903). [4]) Stritar, Fr. *42*, 579 (1903).

[5]) Goldschmiedt, M. *27*, 849—878 (1906); siehe a. Kirpal, B. *41*, 819 (1908).

Jodwasserstoffsäure zu einem harzigen Klumpen zusammenballt, welcher leicht unveränderte Substanz einschließt. In diesem Falle, ebenso stets dann, wenn die Verseifung auffallend schwierig erfolgt, ist der Zusatz eines Lösungsmittels wie Eisessig[1]), Essigsäureanhydrid[2]) oder Phenol[3]) empfehlenswert[4]). Vom Essigsäureanhydrid werden 6—8 Volumprozent, gelegentlich auch mehr[5]), vom Phenol etwa 2—3 ccm auf 10 ccm Jodwasserstoffsäure genommen.

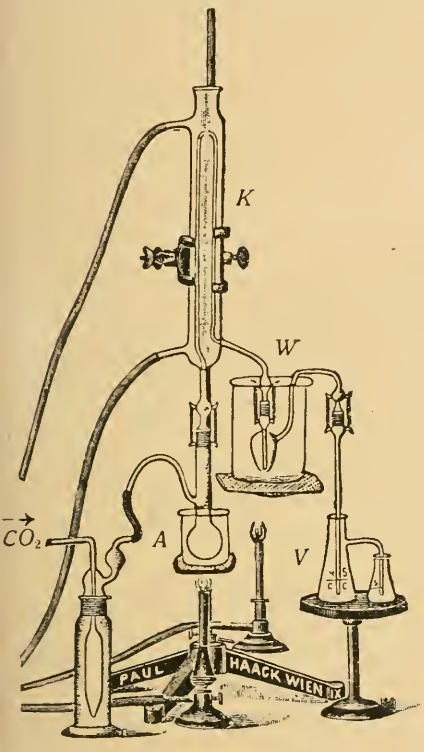


Abb. 8.

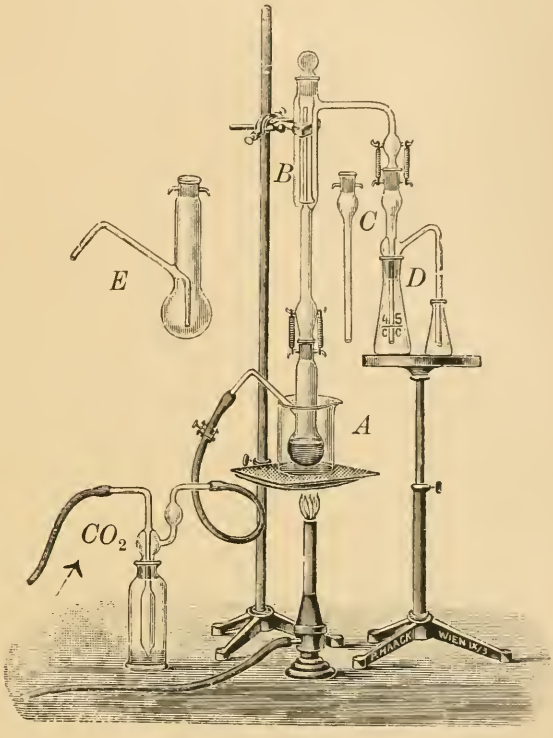


Abb. 9.

Abb. 8. Methoxylapparat nach Zeisel und Fanto.
A = Zersetzungskolben. K = Kühler. W = Waschvorrichtung mit rotem Phosphor beschickt. V = Vorlagen für das Silbernitrat.

Abb. 9. Methoxylapparat nach Stritar.
A = Zersetzungskolben. B = Luftrückflußkühler mit Waschgefäß für roten Phosphor. C = Auswechselbarer Vorstoß mit seitlichem Ableiterohr. D = Vorlagen für Silbernitrat. E = Zersetzungskölbchen mit auf den Boden reichendem Einleitungsrohr, das an Stelle von A verwendet werden kann.

Zuweilen ist ein Zusatz konzentrierterer Jodwasserstoffsäure (1,96) und mehrstündiges Kochen zur Erzielung einer vollständigen Entmethylierung erforderlich[6]).

Die Zeiselsche Methode ist mit gewissen Abänderungen der Apparatur auch für höher molekulare Alkoxyle verwendbar; vgl. Nencki und Zaleski, H. *30*, 408 (1900); Zeisel und Fanto, Fr. *42*, 551 (1903).

---

[1]) Boyd und Pitman, Soc. *87*, 1255 (1905); Baeyer und Villiger, B. *35*, 1199 (1902). [2]) Herzig, M. *9*, 544 (1888).
[3]) Weishut, M. *33*, 1165 (1912). [4]) Goldschmiedt. B. *47*. 389 (1914).
[5]) Goldschmiedt und Knöpfer, M. *20*, 743 (1899).
[6]) Herzig und Polak, M. *29*, 266 (1908).

Verfahren bei leicht flüchtigen Substanzen[1]).

Leicht flüchtige Substanzen werden durch 2—3stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 130° in zugeschmolzenen Röhren zersetzt. Man verwendet hierzu Röhren von 30—35 cm Länge und 1,2—1,5 cm innerer Weite, an deren eines Ende ein etwa 10 cm langes dickwandiges 1—2 mm weites Glasrohr angeschmolzen ist. Die Substanz (0,2—0,3 g) wird in einem leicht zerbrechlichen Kügelchen abgewogen und mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure und einem 2 cm langen Stück scharfkantigen Glasrohres, daß das Zertrümmern der Glaskugel erleichtern soll, in das obige Rohr eingeschmolzen. Der weite Teil des Rohres wird so ausgezogen, daß ein Kautschukschlauch gut schließend darüber gezogen werden kann. Die beiden Spitzen des Rohres sollen, wenn auch nicht zu fein, so doch so beschaffen sein, daß sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie — nach dem Erhitzen — anfeilt.

Nach dem Erhitzen wird das Rohr beiderseits angefeilt und mit dem angelöteten Ende in einen dreifach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kölbchen mit dem Rückflußkühler des Methoxylapparates verbindet.

In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein zweifach gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (⌐¯), durch dessen Drehung die über seinen unteren, horizontalen Arm hinwegragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohres leicht abgebrochen werden kann.

Ist so das Rohr zuerst unten geöffnet worden, so wird durch seitliches Klopfen mit dem Finger, dann durch vorsichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben ausgetrieben und nach dem Erkalten ein guter Kautschukschlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits in richtigem Gange befindlichen Kohlensäureapparat führt.

Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches abgebrochen.

Die Flüssigkeit, von der schon beim Öffnen der unteren Spitze ein Teil ausgeflossen ist, wird nun ganz ins Siedekölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so vorgegangen, wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxylverbindungen.

2. Verfahren bei schwefelhaltigen Substanzen.

Methode von Kirpal und Bühn[2]),

1. Methode. Beim Erhitzen schwefelhaltiger Substanzen mit Jodwasserstoffsäure bildet sich stets mehr oder weniger Schwefelwasserstoff, der nach dem Zeiselschen Verfahren in der Vorlage einen Niederschlag von Schwefelsilber neben Jodsilber hervorruft. Es gelingt nach Kirpal und Bühn, den Schwefelwasserstoff vollkommen zurückzuhalten, wenn man die Jodmethyldämpfe vor dem Passieren der Silberlösung durch eine schwach angesäuerte ca. 10%ige Cadmiumsulfatlösung bei Zimmertemperatur streichen läßt. Ein Erwärmen der Cadmiumsulfatlösung ist nicht angängig, da sich sonst das gebildete Cadmiumsulfid mit dem Jodalkyl teilweise zu Mercaptan umsetzt. Dasselbe geschieht auffälligerweise schon bei Zimmertemperatur, wenn man an Stelle des Cadmiumsulfats eine Cadmiumjodidlösung verwendet.

---

[1]) Zeisel, M. *7*, 406 (1886).

[2]) Kirpal und Bühn, B. *47*, 1084 (1914); M. *36*, 853 (1915).

2. Methode. Viel zweckmäßiger und eleganter ist das zweite Verfahren von Kirpal und Bühn, nach dem man die Jodmethyldämpfe statt durch Silbernitrat durch Pyridin absorbiert, das auch aus verdünnten Gasgemischen das Jodmethyl quantitativ aufnimmt. Das gebildete Pyridinjodmethylat läßt sich bei Abwesenheit von Pyridin und dessen Salzen mit Silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator glatt titrieren.

Die Ausführung der Methoxylbestimmung erfolgt nach der oben für die Zeiselsche Methode gegebenen Vorschrift. Als Vorlage verwendet man ein Doppelkölbchen von der in der Abb. 10 angegebenen Form, dessen Gefäße mit je 3—4 ccm Pyridin[1]) beschickt und dann mittels eines Korkes oder eines Glasschliffes an den Methoxylbestimmungsapparat angeschlossen werden. Das Doppelgefäß läßt sich durch Neigen in der Richtung seines Ansatzrohres leicht entleeren und mit Hilfe von wenig Wasser quantitativ ausspülen.

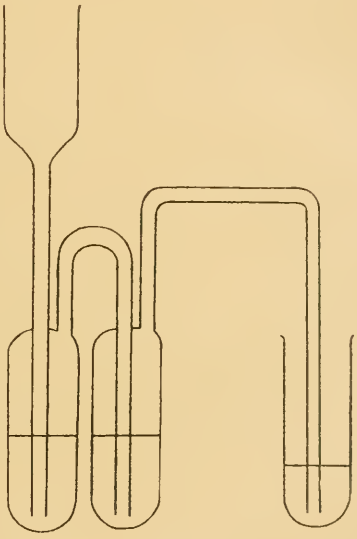


Abb. 10.
Vorlage für die Methoxylbestimmung nach Kirpal und Bühn.

Bald nach Beginn der Operation wird Gelbfärbung der Flüssigkeit in der ersten Vorlage bemerkbar, die später auch auf die zweite übergreift; von dem Zeitpunkt der ersten Färbung angefangen, wird gewöhnlich noch 1 Stunde erhitzt und dann im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Der Inhalt der Vorlagen wird hierauf in eine Glasschale gebracht, das Gefäß sorgfältig mit Wasser nachgespült, und die wässerige Pyridinlösung auf dem Wasserbad völlig eingedampft. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Schale strahlenförmig[2]); er wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Kaliumchromat mit $^1/_{10}$ n-Silberlösung titriert; nahe der Neutralisationsgrenze verschwindet die eingetretene Rotfärbung bald wieder. Zur Erzielung eines scharfen Umschlages verwendet man zweckmäßig einen kleinen Überschuß von Silberlösung, setzt hierauf eine gemessene Menge $^1/_{10}$ n-Kochsalzlösung zu und titriert nach eingetretener Entfärbung mit Silberlösung zurück.

Die Berechnung der Analyse gestaltet sich überaus einfach, 1 ccm $^1/_{10}$ n-Silberlösung entspricht 0,0031 g OCH_3.

Für Äthoxylbestimmungen ist die Methode nicht anwendbar, da das Jodäthyl von Pyridin zu langsam absorbiert wird. Handelt es sich um Äthoxylbestimmungen schwefelhaltiger Substanzen, so ist die Methode 1 zu verwenden.

Die Kirpal-Bühnsche Methode dürfte ihrer Einfachheit halber berufen sein, das Zeiselsche Verfahren der Methoxylbestimmung allmählich zu verdrängen.

---

[1]) Das Pyridin ist auf seine Reinheit zu prüfen; es muß ohne Hinterlassung eines Rückstandes auf dem Wasserbad flüchtig sein.

[2]) Bei schwefelhaltigen Substanzen erstarrt der Rückstand häufig nicht krystallinisch.

B. Acetale.

Einleitung. Als Acetale bezeichnet man die Äther der im allgemeinen unbeständigen Orthoaldehyde $R \cdot CH(OH)_2$ und Orthoketone $R_2C(OH)_2$. Diesen Beziehungen entspricht ihre Bildungsweise durch Kondensation von Aldehyden (oder Ketonen) mit Alkoholen unter Wasseraustritt:

$$R \cdot CHO + 2\,C_2H_5OH = R \cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Je nach ihrer Zugehörigkeit zu den Aldehyden oder Ketonen unterscheidet man Aldehydacetale und Ketonacetale.

Wegen ihrer Beständigkeit gegenüber alkalischen Agenzien und ihrer leichten Rückverwandlung in die Aldehyde bez. Ketone durch verdünnte Säuren, bedient man sich in vielen Fällen der Acetale an Stelle der freien empfindlichen Aldehyde oder Ketone zu Umwandlungsreaktionen derselben. So lassen sich die Aminoaldehyde aus den Chloraldehydacetalen durch Umsetzung mit Ammoniak[1]), die Acetylenaldehyde aus den Bromaldehydacetalen durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels alkoholischer Kalilauge[2]), die Dioxyaldehyde durch Oxydation der Acetale ungesättigter Aldehyde mit Kaliumpermanganat gewinnen. Auch für manche Kondensationen und kernsynthetische Reaktionen finden die Acetale Verwendung. Eine besondere Bedeutung besitzen in dieser Hinsicht das Chlor- und Bromacetal $HlgCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, da sie ähnlich wie die Alkylhaloide zur Einführung des Acetalylrestes $-CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ benutzt werden können.

Gelegentlich leistet die Umwandlung der Aldehyde in die Acetale gute Dienste, wenn es sich darum handelt, leicht zersetzliche Aldehyde aus Reaktionsgemischen zu isolieren[3]).

I. Darstellung von Acetalen.

1. Kondensation von Aldehyden mit Alkoholen.

a) Bei Abwesenheit von Katalysatoren.

Die Kondensation von Aldehyden mit Alkoholen zu Acetalen verläuft bei Abwesenheit von Katalysatoren nur recht träge und unvollständig. Dieses von Geuther[4]) aufgefundene Verfahren besitzt daher zur praktischen Darstellung von Acetalen einwertiger Alkohole nur geringe Bedeutung.

Darstellung von Acetaldehyddiäthylacetal nach Geuther. 1 g Acetaldehyd werden mit dem dreifachen Vol. Alkohol im Bombenrohr 18 Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Schütteln des Rohrinhaltes mit konzentrierter Chlorcalciumlösung scheidet sich das Acetal ab, das der Destillation unterworfen wird. Ausbeute 3 g.

Sehr viel glatter verläuft die Kondensation der Aldehyde mit mehrwertigen Alkoholen unter Bildung cyclischer Acetale. So erhält man

---

[1]) Wohl, B. *21*, 616 (1888).
[2]) Claisen, B. *31*, 1021 (1898).
[3]) E. Fischer, B. *41*, 1020 (1908).
[4]) Geuther, A. *126*, 62 (1872); Stollé, B. *34*, 1345 (1901).

durch mehrtägiges Erhitzen von Proprionaldehyd mit Glykol auf 100° das *Propylidenglykolacetal* in einer Ausbeute von 74%[1]):

$$C_2H_5CHO + \begin{matrix} HO\cdot CH_2 \\ HO\cdot CH_2 \end{matrix} = C_2H_5\cdot CH\begin{matrix} O-CH_2 \\ O-CH_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Noch einfacher und günstiger gestalten sich die Resultate, wenn, was natürlich nur bei höhermolekularen Aldehyden möglich ist, die Reaktion in offenen Gefäßen vorgenommen werden kann, und man dafür sorgt, daß das bei der Reaktion sich bildende Wasser während des Kochens abdestilliert.

Darstellung von Benzalglycerin[2]). 92 g Glycerin und 106 g Benzaldehyd (je 1 Mol.) werden in einem Fraktionskolben mit ziemlich hohem Ansatzrohr und daran angeschlossenem absteigenden Kühler erhitzt. Mischung der beiden Schichten und Reaktion tritt plötzlich bei 155° (in der Flüssigkeit gemessen) ein; es destillieren schnell mehrere ccm trüben Wassers ab, dann geht die Destillation von trübem, mit Tröpfchen von Benzaldehyd durchsetztem Wasser langsam weiter, schließlich geht Benzaldehyd über. Nach dreistündigem Erhitzen wird die abgekühlte Flüssigkeit mehrmals mit kalter verdünnter Sodalösung gewaschen, in Äther aufgenommen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf von Benzaldehyd geht die Hauptmenge bei 165—170° unter 12,5 mm Druck über. Ausbeute 91.7 g = 51% der Theorie.

b) Bei Anwesenheit von Katalysatoren.

(Acetalisierungsverfahren von E. Fischer und Giebe.)

Die Ausbeuten nach dem Geutherschen Acetalisierungsverfahren lassen sich durch Zusatz von Eisessig verbessern, doch macht die gleichzeitige Bildung von Essigester eine besondere Reinigung erforderlich[3]).

Dagegen fanden E. Fischer und Giebe[4]) in der Einwirkung sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure auf die Aldehyde ein ausgezeichnetes Mittel, um Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe in die Acetale umzuwandeln. Eine vollständige Acetalisierung kann in diesem Falle, ähnlich wie bei der Esterbildung, nicht erreicht werden, da es sich bei diesem Acetalisierungsverfahren um einen umkehrbaren Vorgang handelt:

$$R\cdot CHO + 2\,C_2H_5OH \rightleftarrows R\cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O,$$

dessen Gleichgewicht von der Natur des Alkohols und des Aldehyds abhängig ist[5]). Um dieses Verfahren zu verbessern, müßte ein Mittel gefunden werden, welches dadurch, daß es das austretende Wasser bindet oder zersetzt, den Rücklauf der Umsetzung unterdrückt oder doch beschränkt.

Darstellung von Diäthylacetal. 20 g Acetaldehyd werden mit 80 g Alkohol, welcher 1% trockene Salzsäure enthält, vermischt, wobei sofort Erwärmung eintritt. Nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, in welchem zur Neutralisation der Salzsäure Kaliumcarbonat aufgelöst ist, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert. Die Ausbeute an Acetal (Kp. 102—104°) beträgt 27 g = 50% der Theorie.

---

[1]) Lochert, A. ch. (6), *16*, 26, 30 (1889); vgl. Wurtz, A. *120*. 328 (1861); Harnitzki und Menschutkin, A. *136*, 126 (1865).

[2]) W. Gerhardt, Diss. Bonn 1910, S. 94.

[3]) Geuther, A. *126*, 62 (1863); Alsberg. J. *1864*, 485.

[4]) E. Fischer und Giebe. B. *30*, 3053 (1897); *31*, 545 (1898).

[5]) Delépine, Bl. (3), *25*, 364 (1900); A. ch. (7), *23*, 378 (1901).

Die Darstellung des *Methylals* $CH_2(OCH_3)_2$ gelingt sogar bei Verwendung wässeriger Formalinlösung, wenn man das Wasser durch Zufügen einer genügenden Menge Chlorcalcium unschädlich macht.

Darstellung von Methylal. Die käufliche 35—40%ige Formaldehydlösung wird mit der 1½fachen Menge 2%iger methylalkoholischer Salzsäure vermischt und dann zur Entfernung des Wassers gekörntes Chlorcalcium ungefähr in der gleichen Quantität wie die Formaldehydlösung eingetragen. Dabei erwärmt sich das Gemisch und die Methylalbildung geht so rasch vonstatten, daß sich dasselbe schon nach 15 Minuten als Öl abscheidet. Nach 15 Stunden wird dasselbe abdestilliert und durch Fraktionieren gereinigt. Ausbeute 75% der Theorie.

Das Fischersche Acetalisierungsverfahren gibt in der Fettreihe günstige Resultate, läßt jedoch bei manchen aromatischen Aldehyden vom Typus des Benzaldehyds zu wünschen übrig. So ist der Benzaldehyd nach 30stündiger Einwirkung der alkoholischen Salzsäure bei Zimmertemperatur nur zu 34% acetalisiert. Reichlicher erfolgt die Acetalbildung bei 100°. Erst bei Einführung stark negativer Gruppen in den Kern verläuft die Acetalbildung wieder glatt. So wird o-*Nitrobenzaldehyd* schon bei Zimmertemperatur zu 70%, *2,5-Dichlorbenzaldehyd* zu 83%, *2-Nitro-3,6-dichlorbenzaldehyd* zu 70% acetalisiert. Eine Behinderung der Acetalbildung durch o-Substituenten, wie bei der Esterifizierung aromatischer Carbonsäuren, läßt sich nicht konstatieren.

Anders wie der Benzaldehyd verhalten sich die fettaromatischen Aldehyde, in denen die Aldehydgruppe nicht direkt mit dem Benzolkern verbunden ist. Phenylacetaldehyd, Zimtaldehyd und Hydrozimtadehyd können fast ebenso leicht und vollständig acetalisiert werden, wie die rein aliphatischen Verbindungen.

Die bei der Acetalisierung unangegriffenen Aldehydanteile können durch Überführung in die Oxime und Ausschütteln derselben mit Natronlauge entfernt werden. Dieses Verfahren ist für Phenolaldehyde nicht anwendbar. Noch einfacher lassen sich nach L. Claisen[1]) die unveränderten Aldehyde durch Ausschütteln mit einer gesättigten Lösung von phenylhydrazin-sulfosaurem Kalium entfernen.

Darstellung von Benzaldehyddiäthylacetal. Eine Mischung von 1 Teil Benzaldehyd und 5 Teilen 1%iger äthylalkoholischer Salzsäure wird 60 Stunden auf 100° erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Um den unveränderten Aldehyd zu entfernen, wird das Rohprodukt mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natronlauge bereitet) 15 Minuten geschüttelt und nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, welche das Aldoxim löst, das übrigbleibende Acetal entweder direkt abgehoben oder mit Petroläther ausgezogen. Siedepunkt 222°, Ausbeute 50% des angewandten Benzaldehyds.

Acetale α,β-ungesättigter Aldehyde lassen sich abgesehen vom Zimtaldehydacetal[2]) nach obigem Verfahren nicht erhalten, da zugleich mit der Acetalbildung eine Anlagerung von Alkohol an die Kohlenstoffdoppelbindung unter Bildung von β-Alkoxyaldehyd-acetalen eintritt. Acrolein verbindet sich mit Alkohol schon beim Erwärmen mit Alkohol auf 50° bei Abwesenheit eines Katalysators zum Acetal des β-Äthoxypropionaldehyds[3]):

$$CH_2{=}CH\cdot CHO + 3\,C_2H_5OH = CH_2(OC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

[1]) Privatmitteilung. [2]) Fischer und Hoffa, B. *31*, 1989 (1898).

[3]) Alsberg, J. *1864*, 495; Newsbury und Chamot, Am. *12*, 522 (1890); Fischer und Giebe, l. c.; Claisen, B. *31*, 1010, 1021 (1898).

Die Darstellung des Acroleinacetals gelingt jedoch leicht auf dem Umwege über das β-Chlorpropionaldehyd-acetal[1]).

Wichtige Ergebnisse wurden bei der Acetalisierung der Monosaccharide mit stark verdünnter alkoholischer Salzsäure erhalten. Die Reaktion führt in diesem Falle im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + ROH = C_6H_{11}O_6R + H_2O$$

zu Anhydroverbindungen von Halbacetalen der Monosaccharide, die man wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Glykosiden als Alkylglycoside bezeichnet[2]). Die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen sind in dem Kapitel „Aldehyd- und Ketongruppe" beschrieben.

Die Acetale der Phenole lassen sich im allgemeinen nicht durch direkte Kondensation der Aldehyde mit den Phenolen gewinnen, da man durch Einwirkung von Säuren oder wasserentziehenden Mitteln auf Aldehydgemische alkalilösliche Kondensationsprodukte vom Typus $R \cdot CH\langle^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}$ erhält[3]). Nur Phenole mit besetzter p-Stellung liefern normale Phenolacetale. In anderen Fällen ist man auf die Darstellung durch Umsetzung der Aldehyddihaloide mit Phenolalkali angewiesen (S. 159[4])).

Darstellung von Di-β-naphthylacetal[5]) $CH_3CH(OC_{10}H_7)_2$. 7 Teile β-Naphthol und 3 Teile Paraldehyd werden in 15 Teilen Eisessig gelöst und nach Zufügen von 1 Teil rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einigen Minuten scheidet sich unter starker Erhitzung der Flüssigkeit ein hellbraungelbes, schweres Öl ab, welches beim Abkühlen und längeren Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Absaugen, Auswaschen zuerst mit Eisessig, schließlich mit Chloroform, wird das Di-β-naphtylacetal rein erhalten. F. 200—201°.

Die Bildung cyclischer Acetale durch Kondensation von Aldehyden mit zwei- und mehrwertigen Alkoholen, die bereits ohne Katalysator vor sich geht (S. 150), wird durch Zusatz eines Katalysators wesentlich erleichtert. Delépine[6]) verwendet geringe Mengen Salzsäure, Verley[7]) syrupöse Phosphorsäure, Trillat[8]) empfiehlt einen Zusatz von ca. 2% sublimiertem Eisenchlorid.

Darstellung von Methylenglykolacetal, $CH_2\langle^{O-CH_2}_{O-CH_2}$. 100 g Glykol und 50 g Formalinlösung (40%) werden mit 50 g syrupöser Phosphorsäure einige Augenblicke auf dem Wasserbad erhitzt, und hierauf das gebildete Acetal mit Wasserdampf abgetrieben. Ätherisch und pfefferartig riechendes Öl vom Kp. 78°.

Von besonderer Bedeutung sind die acetalartigen Verbindungen des Benzaldehyds mit den höherwertigen Alkoholen[9]). Dieselben entstehen leicht aus den Komponenten in Gegenwart von starker Salzsäure oder Schwefelsäure und scheiden sich, da sie in Wasser fast unlöslich sind, aus dem Reaktionsgemisch aus. Die Zusammensetzung der Verbindungen variiert in auffälliger Weise. So bindet der Mannit drei, der Sorbit, Erythrit und Dulcit zwei, der Arabit und α-Glucoheptit nur eine Benzalgruppe.

[1]) Wohl, B. *31*, 1797 (1898).
[2]) Fischer, B. *29*, 2927 (1896); *28*, 1145 (1895); *47*, 1980 (1914).
[3]) Claus und Trainer, B. *19*, 3010 (1886).
[4]) Fosse, C. r. *130*, 725 (1900).
[5]) Claisen, A. *237*, 271 (1887).
[6]) Delépine, Bl. [3], *23*, 915 (1900).
[7]) Verley, Bl. [3], *21*, 275 (1899).
[8]) Trillat und Cambier, C. r. *118*, 1277 (1894).
[9]) E. Fischer, B. *27*, 1530 (1894); Meunier, A. ch. [6], *22*, 412 (1891).

Darstellung von Dibenzalerythrit. Man löst 1 Teil Erythrit in 3 Teilen Salzsäure vom s. G. 1,19 oder 50%iger Schwefelsäure und schüttelt kräftig mit 2 Teilen Benzaldehyd durch. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch durch Ausscheidung der krystallinischen Benzalverbindung. Das Produkt wird nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, filtriert und sorgfältig mit Wasser bis zur Entfernung der Säure gewaschen und schließlich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

Die Benzalverbindungen der höherwertigen Alkohole sind einerseits zur Charakterisierung der Alkohole vorzüglich geeignet[1]), andererseits können sie, da sie sich leicht in die Alkohole zurückverwandeln lassen, zur Abscheidung der Alkohole von anderen Produkten Verwendung finden.

Hinsichtlich der Leichtigkeit der Rückverwandlung in die Alkohole zeigen die Benzalverbindungen recht erhebliche Unterschiede. So sind die Benzalverbindungen des Glycerins und Trimethylenglykols schon gegen verd. Salzsäure von Zimmertemperatur empfindlich, während Tribenzalmannit damit längere Zeit gekocht werden muß, um in seine Komponenten zu zerfallen.

Während sich die Ketone mit einwertigen Alkoholen nicht zu Acetalen kondensieren lassen, erhält man mit mehrwertigen Alkoholen leicht mit ein oder mehr Mol. Aceton cyclische acetalartige Verbindungen, die zur partiellen Alkylierung[2]) und Acylierung[3]) der mehrwertigen Alkohole und Zucker Verwendung gefunden haben.

Darstellung von Acetonglycerin[4]), $\begin{matrix} CH_2(OH)CH \text{———} CH_2 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ O \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \end{matrix}$. 100 g wasserfreies Glycerin werden mit 600 ccm trocknem Aceton, das 1% Salzsäure enthält, vermischt und nach Zusatz von 40 g geglühtem und gepulvertem Natriumsulfat 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Sulfat hat den Zweck, das durch die Reaktion entstehende Wasser aufzunehmen. Zum Schluß entfernt man den allergrößten Teil der Salzsäure durch Schütteln mit Bleicarbonat, saugt ab und fraktioniert das Filtrat unter Zusatz von etwas Silberoxyd. Nach Entfernung des Acetons geht das Acetonglycerin unter 11 mm Druck fast konstant bei 82,5° über. Die Ausbeute beträgt 112 g oder 77% der Theorie.

Darstellung der Diacetonglukose[5]). Fein gepulverte und gesiebte β-Glucose wird in Gegenwart großer Glasperlen bei 30° mit dem 16fachen Gewicht reinen Acetons, das 1—1,2 g Salzsäuregas in 100 ccm enthält, geschüttelt. Nach 36 Stunden wird kein Zucker mehr gelöst. Gegen 40% der angewendeten Glucose bleiben ungelöst. Die stark gefärbte Acetonlösung wird mit 1,2—1,5 Mol. 5-n. Natronlauge (auf den angewandten Chlorwasserstoff berechnet) versetzt. Aus der nunmehr helleren Lösung wird die Hauptmenge des Acetons auf dem Dampfbad abdestilliert. Der Rest des Acetons wird bei Unterdruck abgedampft. Der Rückstand erstarrt sofort und kann durch Abpressen von der dunkeln, alkalischen, Kochsalz und Monoacetonglucose enthaltenden Mutterlauge befreit werden. Es genügt jedoch auch, den krystallinischen Kuchen, ohne abzupressen, mit dem 4—5fachen Volumen Ligroin zu übergießen und auf dem Wasserbade zu lösen. Die Ligroinschicht wird abgegossen und der wässerig-alkalische Rückstand mit Ligroin nachgewaschen. Die vereinigten Ligroinauszüge setzen beim Erkalten sofort die Diacetonglucose in gelblichen Nadeln ab; sie wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin mit Hilfe von Tierkohle farblos gewonnen. Bei Anwendung von 200 g β-Glucose werden 125 g reine Diacetonglucose erhalten.

---

[1]) Vgl. Lobry de Bruyn und van Ekenstein, C. 1899, I, 1210.

[2]) Irvine und Paterson, C. 1914, II, 204.

[3]) E. Fischer und Mitarbeiter, B. *48*, 266 (1915); 49, 88, 289 (1916); *51*, 298. 321 (1918); *53*, 1589 (1920).

[4]) E. Fischer, B. *28*, 1167 (1895); Speier, B. *28*, 2531 (1895); Fischer und Pfähler, B. *53*, 1607 (1920).

[5]) Freudenberg und Ivers, B. *55*, 933 (1922).

2. Darstellung von Acetalen des Benzaldehyds aus Benzalanilin.

Sehr leicht können nach Claisen[1]) die Acetale des Benzaldehyds auch aus Benzalanilin durch vorsichtige Behandlung desselben mit einer Mineralsäure (Schwefelsäure oder gasförmige Salzsäure) und dem betreffenden Alkohol erhalten werden[2]):

$$2C_6H_5 \cdot CH : NC_6H_5 + H_2SO_4 + 4ROH = 2C_6H_5 \cdot CH(OR)_2 + (C_6H_5 \cdot NH_3)_2SO_4.$$

Darstellung von Benzaldehyddiäthylacetal aus Benzalanilin. In eine Lösung von 9,8 g Schwefelsäure (völlig wasserfrei) in 75 ccm trocknem Äther werden 36,2 g Benzalanilin unter guter Kühlung eingetragen. Nach halbstündigem Stehen fügt man 36,8 g (die doppelte theoretische Menge) absoluten Äthylalkohols hinzu, schüttelt während der folgenden Stunde mehrmals um und läßt dann das Gemisch im gut verschlossenen Gefäß 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf saugt man von dem ausgeschiedenen Anilinsulfat ab, wäscht mit trocknem Petroläther nach und destilliert im Vakuum mit Auffangen des über 80° (12 mm) Siedenden. Eine kleine Menge noch vorhandenen Benzaldehyds wird durch Ausschütteln mit einer gesättigten Lösung von phenylhydrazinsulfosaurem Kalium beseitigt, worauf man nochmals destilliert. Ausbeute 28 g (78% der Theorie). — In gleicher Weise entstehen mit Isobutylalkohol das Diisobutylacetal mit 70%, mit Amylalkohol das Diisoamylacetal mit 60% Ausbeute.

3. Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Aldehyde und Ketone.
(Acetalisierungsverfahren von L. Claisen.)

Ein Acetalisierungsverfahren, welches den Vorzug allgemeiner Anwendbarkeit mit dem vorzüglicher Ausbeuten besitzt, wurde von L. Claisen[3]) in der Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Aldehyde und Ketone gefunden. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$R \cdot CHO + HC(OC_2H_5)_3 = R \cdot CH(OC_2H_5)_2 + HCOOC_2H_5.$$

Die Methode besitzt ihre Hauptbedeutung zur Darstellung der Ketonacetale, die durch direkte Kondensation der Ketone mit Alkoholen nicht erhalten werden können, ferner zur Gewinnung derjenigen aromatischen Aldehydacetale, die nach dem Fischerschen Acetalisierungsverfahren nur in mäßiger Ausbeute entstehen. Zur Bereitung der aliphatischen Aldehydacetale bietet ihre Anwendung gegenüber der billigeren Methode der direkten Kondensation von Aldehyden und Alkoholen keine Vorteile.

An Stelle des fertigen Orthoameisensäureesters kann man die Acetalisierung auch mit nascierendem Orthoameisensäureester, d. h. einer Mischung von Alkohol mit salzsaurem Formimidoäther bewirken, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salmiak und Orthoameisensäureester umsetzen.

a) Verwendung von fertigem Orthoameisensäureester.

Die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone mit fertigem Orthoameisensäureester ist an ganz bestimmte Versuchsbedingungen geknüpft. Ortho-

---

[1]) Privatmitteilung.

[2]) Vgl. hierzu auch die von Busch (B. *29*, 2137 u. 2145 (1896)) beobachtete Bildung von Benzaldehyd-diäthylacetal beim Zusammenbringen von Benzylidenimin-chlorhydrat $C_6H_5CH : NH, HCl$, mit Äthylalkohol.

[3]) L. Claisen, B. *29*, 1005 (1896); *40*, 3903 (1907) und dortige Literaturangaben.

ameisensäureester allein wirkt auf Aldehyde und Ketone weder in der Kälte noch in der Wärme ein, auch nicht in Gegenwart von Alkohol. Notwendig für die Umsetzung ist die Gegenwart eines Katalysators, förderlich die Anwesenheit von Alkohol. Die Ausführung der Acetalisierung gestaltet sich daher in der Regel folgendermaßen: Man löst 1 Mol. Aldehyd oder Keton nebst $1^1/_{10}$ Mol. Orthoameisensäureester in reinem, säurefreiem, über Natrium destilliertem Alkohol (3 Mol. oder mehr), fügt dann eine kleine Menge eines geeigneten Katalysators hinzu und erwärmt kurze Zeit oder läßt das Gemisch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Geeignete Katalysatoren sind: kleine Mengen von Mineralsäuren, Eisenchlorid, Ammonium-chlorid, -nitrat oder -sulfat, salzsaures Pyridin sowie die Chlorhydrate von Mono-, Di- und Triäthylamin. Organische Säuren wirken erheblich schwächer als Mineralsäuren, verhältnismäßig stark noch Oxalsäure, viel schwächer schon Ameisensäure, sehr schwach Essigsäure.

Die Reaktion ist, um das Maximum der Ausbeute zu erzielen, an eine bestimmte Quantität des Katalysators und an eine bestimmte Zeitdauer gebunden, die weder überschritten noch vermindert werden darf, soll die Ausbeute nicht geschmälert werden. Dies beruht darauf, daß die Acetale unter dem Einfluß desselben Katalysators, der die Acetalisierung bewirkt, in einer bisher ungeklärten Weise unter Rückbildung des angewandten Aldehyds gespalten werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, nicht die stärksten Katalysatoren, sondern die milder wirkenden zu benutzen und die geeignete Zeitdauer durch einen Vorversuch auszumitteln. In manchen Fällen kann der Fortschritt und das Ende der Acetalisierung an gewissen physikalischen Änderungen, z. B. an der Änderung und dem schließlichen Konstantwerden des Kochpunktes der am Rückflußkühler siedenden Mischung erkannt werden.

Darstellung von Benzaldehyddiäthylacetal. Eine Mischung von 37,5 g Benzaldehyd, 57 g Orthoameisensäureester und 49 g Alkohol wird nach Zusatz von 0,75 g feingepulverten Salmiaks 10 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Hierauf wird der Alkohol und der entstandene Ameisensäureester (bis 82°) unter Benutzung eines langen Hempel-Rohres abdestilliert. Nach dem Erkalten und Zugabe von etwas Wasser wird ausgeäthert, der Auszug über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert und fraktioniert. Das entstandene Acetal geht bis auf einen minimalen Rückstand bei 217—223° über. Ausbeute 62 g = 97% der Theorie.

An Stelle des Salmiaks kann bei gleichem Ansatz eine Spur konzentrierter wässeriger Salzsäure (0,15 ccm entsprechend 0,06 g HCl) hinzugefügt werden, wobei die Temperatur von selbst auf 48° steigt. Nach ganz kurzem Aufkochen auf dem Wasserbad wird rasch abgekühlt und, um die weitere Einwirkung der Salzsäure abzuschneiden, mit ein paar Tropfen alkoholischen Kalis eben alkalisch gemacht[1]). Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben. Ausbeute 63 g = 99% der Theorie.

Darstellung von Monobromzimtaldehyd-acetal[2]). 211 g (1 Mol.) Monobromzimtaldehyd, 163 g (1 Mol.) Orthoameisensäureäthylester, 173 g ($3^3/_4$ Mol.) absol. Alkohol und 0,5 g 40%iger Salzsäure werden in einem Rundkolben unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ein Thermometer, dessen Quecksilberkugel wenige ccm über der Flüssigkeit steht, dient dazu, den durch die Bildung des Ameisensäureesters entstehenden Temperaturabfall erkennen zu lassen. Wenn das Thermometer 68° erreicht hat, wird noch 10 Minuten weiter gekocht und alsdann mit einem Hempelschen Aufsatz der Alkohol und Ameisensäureester abdestilliert. Den verbleibenden Rest unterwirft man der Va-

---

[1]) Ein Neutralisieren der Säure vor dem Abdestillieren des Alkohols ist stets da zu empfehlen, wo stark saure Katalysatoren (Mineralsäuren, saures Kaliumsulfat usw.) zur Anwendung gelangen. Namentlich bei den so äußerst leicht zersetzlichen Ketonacetalen ist dies notwendig. [2]) F. Weigand, Diss., Kiel 1902, S. 17.

kuumdestillation. Nach geringem Vorlauf geht das Acetal unter 12 mm Druck bei 157—159° über. Ausbeute 280 g = 98.2% der Theorie.

Darstellung von Acetondiäthylacetal[1]. 11.6 Teile Aceton. 32,6 Teile Orthoameisensäureester, 27.6 Teile absol. Alkohol und 1 Teil fein gepulverter Salmiak werden bei Zimmertemperatur 1 Woche lang stehen gelassen. Dann gießt man von dem Salmiak ab, spült mit Äther nach, verdünnt noch etwas mit Äther und schüttelt zweimal mit einer vorher auf 0° abgekühlten Chlorcalciumlösung (wasserfreies Chlorcalcium in der 1½fachen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Ammoniak deutlich alkalisch gemacht) aus, wodurch das meiste des Alkohols beseitigt wird. Nun trocknet man über Chlorcalcium und destilliert mit langem Glasperlenaufsatz den Äther und den entstandenen Ameisensäureester, sowie den Rest des Alkohols ab. Wenn das Thermometer etwa 80° erreicht hat, ersetzt man den Perlenaufsatz durch einen gewöhnlichen Aufsatz, fügt etwas pulverige calcinierte Soda zu und vollendet die Destillation, indem man nach einem kleinen Vorlauf (80—100°) bei 110—115° auffängt; fast alles geht bei 112—114° über. Aus dem Vorlauf kann man durch Stehenlassen über Chlorcalcium, Abgießen und erneute Destillation noch etwas weiteres Acetal gewinnen. Die Ausbeute beträgt 73—75% der Theorie.

b) Verwendung von nascierendem Orthoameisensäureester.[2])

Die Ausführung der Methode gestaltet sich folgendermaßen: Der Aldehyd bez. das Keton wird in überschüssigem Alkohol (ca. 5 Mol.) gelöst; unter guter Abkühlung trägt man den salzsauren Formimidoäther (1¼ Mol.) allmählich ein und läßt die Mischung erst im Eisschrank und nachher bei gewöhnlicher Temperatur einige (4—8) Tage stehen. Die Zugabe eines Katalysators ist in diesem Falle nicht erforderlich, da das abgeschiedene Ammoniumchlorid als solcher wirkt. Hierauf mischt man reichlich Äther zu, saugt von dem Salmiak ab, versetzt das Filtrat mit Eiswasser unter gleichzeitiger Zugabe von ein paar Tropfen Ammoniak, trennt die Schichten und trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat. Siedet das Acetal hoch, so wird es nach dem Abdunsten des Äthers ohne weiteres herausfraktioniert und zwar im Vakuum. Niedrig siedende Acetale destilliert man unter gewöhnlichem Druck; doch empfiehlt es sich bei diesen, nach dem Verjagen des Äthers zunächst viel Chlorcalcium zuzufügen und längere Zeit damit stehen zu lassen, damit der vorhandene und schwer zu entfernende Alkohol sich an das Chlorcalcium bindet.

Das vorstehende Verfahren hat gegenüber demjenigen mit fertigem Orthoameisensäureester den Vorzug der größeren Billigkeit. Andererseits erfordert die Darstellung des salzsauren Formimidoäthers eine kompliziertere Apparatur und das lästige Arbeiten mit größeren Mengen wasserfreier Blausäure, so daß sich das Verfahren nur lohnt, wenn es sich um die Darstellung größerer Acetalmengen handelt. Dazu kommt, daß der salzsaure Formimidoäther sich nicht lange hält und für zeitlich auseinanderliegende Operationen jedesmal frisch dargestellt werden muß.

Darstellung von salzsaurem Formimidoäther[3]. 200 g wasserfreie Blausäure werden mit 1000 g absol. Äther verdünnt und mit genau einem Molekül absoluten Alkohols (341 g Äthylalkohol bez. 237 g Methylalkohol) vermischt. Die Mischung bringt man in eine 2½ l fassende emaillierte Blechkanne, die durch einen vierfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen werden kann. Durch die eine dieser Bohrungen führt ein kräftig wirkender Rührer mit Quecksilberverschluß, zwei weitere nehmen die

[1]) Claisen, B. *47*, 3171 (1914). [2]) L. Claisen, B. *31*, 1010 (1898).
[3]) Pinner, B. *16*, 352 (1883); Claisen, B. *31*, 1011 (1898); Levy, Diss., München 1897, S. 14.

Zuleitungsröhren zweier kontinuierlich arbeitenden Salzsäureentwickler auf. Die vierte Bohrung wird mit einem kurzen rechtwinklig gebogenen Gasableitungsrohr versehen, das mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Das Ganze wird mit einer Kältemischung gut gekühlt und unter ständigem kräftigem Rühren trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Gas wird vollkommen absorbiert. Sobald an dem Gasableitungsrohr etwas Salzsäure zu entweichen beginnt, unterbricht man das Einleiten, setzt jedoch das Rühren fort, bis sich der salzsaure Formidoäther vollkommen abgeschieden hat. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach und trocknet im Exsiccator. Ausbeute 90—95%.

Die Ausbeuten nach dem im vorstehenden beschriebenen Acetalisierungsverfahren sind ausgezeichnet. Aus 200 g Aceton werden 210 g *Acetondimethylacetal* bez. 303 g *Acetondiäthylacetal* erhalten. Noch besser sind die Ausbeuten beim Acetophenon. 300 g *Acetophenon* ergeben 380 g Dimethylacetal (92% der Theorie) bez. 436 g Diäthylacetal (90% der Theorie).

Das mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren verknüpfte unbequeme Arbeiten mit wasserfreier Blausäure läßt sich umgehen, wenn man an Stelle der salzsauren Formidoäther deren Quecksilberchloriddoppelsalze verwendet, die sich nach Hill und Black[1]) leicht und quantitativ aus Quecksilbercyanid durch Behandlung mit Alkohol, Salzsäure und Quecksilberchlorid nach folgender Gleichung:

$$Hg(CN)_2 + 2\,ROH + 4\,HCl + HgCl_2 \quad = \quad 2\,H\cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH\cdot HCl,\ HgCl_2 \\ \diagdown OR\end{matrix}$$

gewinnen lassen und sich mit Alkoholen schon bei Zimmertemperatur unter Bildung von Orthoameisensäureestern umsetzen.

Darstellung von salzsaurem Formimidoäther-Quecksilberchlorid. 20 g (1 Mol.) fein gepulvertes und gut getrocknetes Quecksilbercyanid und 21,6 g (1 Mol.) Quecksilberchlorid werden in einer dickwandigen Saugflasche mit 7,3 g (2 Mol.) absol. Äthylalkohols verdünnt, mit dem 4—5fachen Volumen trocknen Äthers vermischt, und unter Kühlung mit Eiswasser und häufigem Schütteln trockene Salzsäure eingeleitet, bis das Quecksilbercyanid in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit stark raucht. Beim halbstündigen Stehen scheidet sich das Quecksilberchloriddoppelsalz in farblosen Platten aus. Dieselben werden unter tunlichstem Abschluß der Luftfeuchtigkeit abgesogen, einige Male mit Äther nachgewaschen und 1—2 Tage im Vakuumessiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 51 g = 84% der Theorie. Das Salz ist verhältnismäßig beständig und riecht, falls die Umwandlung des Quecksilbercyanids vollständig war, nicht nach Blausäure. Bei längerem Aufbewahren tritt jedoch auch bei ganz reinen Präparaten eine langsame, von HCl-Abspaltung begleitete Zersetzung ein.

In gleicher Weise lassen sich die Quecksilberchloriddoppelsalze der salzsauren Formimidoäther mit anderem Alkylrest (Methyl, Propyl, Isobutyl und Isoamyl) mit nahezu theoretischer Ausbeute gewinnen.

Als Beispiel für die Anwendung der Quecksilberchloriddoppelsalze der salzsauren Formimidoäther zur Acetalisierung diene die

Darstellung von Bromzimtaldehyddimethylacetal[2]). 105,5 g Bromzimtaldehyd (1 Mol.), 229 g des Methyldoppelsalzes (1 ¼ Mol.) und 80 g reiner Methylalkohol (5 Mol.) werden vermischt und 2 Tage im Eisschrank und 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen und hierauf zur Vervollständigung der Reaktion noch einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Da Äther ein beträchtliches Lösungsvermögen für Quecksilberchlorid besitzt, wird das Gemisch zur Abscheidung der Salze mit viel Petroläther versetzt, abgesogen und nach mehrmaligem Waschen mit Eiswasser und Trocknen über Chlorcalcium der Petroläther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. $Kp._{12,5-13}$ 151—158°; Ausbeute 128,5 g.

---

[1]) Hill und Black, Am. *31*, 207 (1904); Gerhardt, Diss., Bonn 1910, S. 24.
[2]) Gerhardt, l. c., S. 28.

Beim entsprechenden Diäthylacetal beträgt die Ausbeute 81%, bei der Darstellung des Dipropylacetals wird neben einer ziemlichen Menge Acetal viel unveränderter Aldehyd zurückgewonnen; beim Diisobutylacetal ist die Ausbeute äußerst gering, die Darstellung des Diisoamylacetal gelingt auf diesem Wege überhaupt nicht. Die Doppelsalze nehmen also mit steigendem Molekulargewicht des Alkylrestes immer mehr an Wirksamkeit ab.

Heß und Reitter[1]) haben, um die Verwendung der wasserfreien Blausäure zu umgehen, an Stelle des salzsauren Formimidoäthers dessen Homologe der allgemeinen Formal $R \cdot C\begin{matrix} NH \cdot HCl \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, speziell den aus Acetonitril und Benzylcyanid entstehenden Acetimidoäther bez. Phenylacetimidoäther[2]) zur Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen verwendet. Im übrigen verfahren sie nach der von Claisen gegebenen Vorschrift. Aus 18,5 g Aceton (1 Mol.) 75 g Alkohol (5 Mol.) und 80 g Phenylacetimidoätherchlorhydrat ($1\frac{1}{4}$ Mol.) werden 18 g Acetondiäthylacetal = 43% der Theorie erhalten.

4. Umsetzung von Aldehyddihaloiden mit Alkalialkoholaten bez. Alkaliphenolaten.

Aldehyddihaloide setzen sich mit Alkalialkoholaten und Alkaliphenolaten nach folgendem Schema:

$$R \cdot CHCl_2 + 2\,R'ONa = R \cdot CH(OR')_2 + 2\,NaCl$$

zu Aldehydacetalen um. Bei der schwierigen Zugänglichkeit der meisten Aldehyddihaloide besitzt die Methode nur eine beschränkte Anwendung. Sie eignet sich speziell zur Darstellung der sonst nicht zugänglichen Arylacetale[3]).

Darstellung von Benzylidendimethylacetal[4]). In vollkommen reinem und trocknem Methylalkohol wird eine gewogene Menge Natrium (2 Atome) aufgelöst, darauf Benzalchlorid (1 Mol.) hinzugefügt, und die Mischung einige Stunden gekocht. Es scheidet sich hierbei viel Chlornatrium aus. Man entfernt den überschüssigen Methylalkohol größtenteils durch Destillation auf dem Wasserbad, vermischt den Rückstand mit Wasser, trennt das sich abscheidende Acetal ab und destilliert es nach dem Trocknen. Kp. 208°.

Darstellung von Methylendiphenylacetal[5]). Vollkommen trocknes aus Phenol und Natronlauge dargestelltes Phenolnatrium wird mit der berechneten Menge Methylenchlorid unter Zusatz von etwas Äther im Einschlußrohr auf 100° erwärmt. Nach Entfernung des zur Verdünnung angewandten Äthers destilliert das Methylendiphenylacetal nach mehrmaligem Rektifizieren bei 298,8°.

Bischoff und Fröhlich[6]) erzielen durch Kochen von Methylenjodid (54 g) mit Natriumphenolat (46,4 g) in Xylol (150 ccm) unter Zusatz einer kleinen Menge Naturkupfer C eine quantitative Ausbeute an Methylendiphenylacetal.

An Stelle der Aldehyddihaloide können vielfach die bequemer zugänglichen 1-Chloräther $R \cdot CH\begin{matrix} Cl \\ OR' \end{matrix}$ verwendet werden[7]).

---

[1]) Heß und Reitter, B. *40*, 3023 (1907).
[2]) Darst. s. Pinner, Die Iminoäther und ihre Derivate, Berlin 1892, S. 27, 28, 65.
[3]) Fosse, C. r. *130*, 725 (1900). [4]) Wicke, A. *102*, 363 (1857).
[5]) Arnhold, A. *240*, 201 (1887); Henry, A. ch. [5], *30*, 269 (1883).
[6]) Bischoff und Fröhlich, B. *40*, 2789 (1907).
[7]) Favre, Bl. [3], *11*, 879 (1894).

Darstellung von Monochloracetal $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2$[1]) Ein mit Rückflußkühler versehener Kolben wird mit etwas mehr als 1 Mol. alkoholfreiem Natriumäthylat beschickt und hierauf anfangs unter Kühlung reiner 1,2-Dichloräther eintropfen gelassen. Zur Vollendung der Reaktion wird noch einige Stunden auf dem Wasserbad gekocht, vom gebildeten Chlornatrium abgesogen und das Filtrat, ein hellbraunes Öl, 3 Stunden mit einer nicht zu verdünnten Kalilauge erhitzt. Das Chloracetal wird hierauf in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert, wobei das Chloracetal bei 156° übergeht. Bei Verwendung von reinem Dichloräther ist die Ausbeute nahezu theoretisch.

5. Anlagerung von Alkoholen an Acetylencarbonsäureester.

Acetylencarbonsäureester addieren unter Mitwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat 2 Mol. Alkohol unter Bildung von Acetalen der β-Ketonsäureester[2]), z. B.

$$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2C_2H_5 + 2\,CH_3OH = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2CH_2 \cdot COOC_2H_5.$$

Näheres siehe unter dem Abschnitt „Doppelte und dreifache Bindung".

6. Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Orthoameisensäureester.

Orthoameisensäureester setzt sich mit Alkylmagnesiumhaloiden im Sinne folgender Gleichung zu Aldehydacetalen um:

$$H \cdot C(OR)_3 + R'MgJ = R' \cdot CH(OR)_2 + RO \cdot MgJ.$$

Zur Ausführung dieser Synthese[3]) werden äquimolekulare Mengen des Orthoameisensäureesters und des Alkylmagnesiumsalzes in ätherischer Lösung vermischt. Hierbei tritt bisweilen eine Reaktion ein, die sich durch Erwärmung, in einigen Fällen auch durch Auftreten eines Niederschlages zu erkennen gibt. Das gebildete Produkt enthält jedoch noch nicht das Acetal. Die eigentliche Reaktion beginnt erst nach dem Abdestillieren des Äthers und ist von heftiger Wärmeentwicklung begleitet. Beim Zerlegen des festen oder dicken öligen Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser scheidet sich das Acetal als Öl ab.

Die Ausbeuten an Acetalen nach diesem Verfahren sind recht verschieden, doch hat es den Anschein, als ob sich die Methode durch genaue Festlegung der Reaktionsbedingungen wesentlich verbessern ließe. Im übrigen beruht der Wert dieser Methode nicht auf einer Synthese der Acetale, sondern der aus ihnen durch Verseifen mit verdünnten Säuren leicht erhältlichen Aldehyde.

7. Gegenseitige Umwandlung der Acetale.

Erhitzt man ein Acetal mit dem Alkylrest R' mit einem anderen Alkohol R''OH in Gegenwart einer kleinen Menge eines sauren Katalysators kurze Zeit zum Sieden, so vollzieht sich ein teilweiser Austausch der Alkylreste

[1]) Klüger, M. *26*, 880 (1905); vgl. Lieben, A. *146*, 193 (1868); Paterno und Mazzara, G. *3*, 255 (1873); Natterer, M. *3*, 445 (1882).

[2]) Moureu, C. r. *137*, 259 (1903).

[3]) Tschitschibabin, B. *37*, 186 (1904); *38*, 563 (1905); Bodroux, Bl. [3], *31*, 585 (1904).

und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem beide theoretisch möglichen Acetale, vielleicht auch das gemischte Acetal, enthalten sind[1]):

$$R \cdot CH(OR')_2 + 2\,R'' \cdot OH \rightleftarrows R \cdot CH(OR'')_2 + 2\,R'OH.$$

Es scheint, daß im Gleichgewicht das Acetal mit höhermolekularem Alkylrest vorherrscht. Dieses Verfahren der Umacetalisierung läßt sich vorteilhaft als Darstellungsmethode von Acetalen mit höheren Alkylresten verwerten, indem man das Gleichgewicht einerseits durch Anwendung eines größeren Alkoholüberschusses, andererseits dadurch zugunsten der Bildung der Acetale höherer Alkohole verschiebt, daß man während des Erhitzens dem sich bildenden Alkohol mit niederem Kohlenstoffgehalt und entsprechend niederem Siedepunkt Gelegenheit gibt, abzudestillieren und damit aus dem Gleichgewicht auszuscheiden[2]).

Zur Ausführung der Reaktion genügt es, das niedere Acetal (Methyl- oder Äthylacetal) mit der doppelten der theoretischen Menge des höheren Alkohols unter Zusatz einer Spur Salzsäure einige Zeit unter Rückfluß zu erhitzen. Sehr gut kann man hierbei das Fortschreiten und das Ende der Reaktion an dem allmählichen Fallen eines in der siedenden Flüssigkeit oder auch in dem aufsteigenden Dampf befindlichen Thermometers erkennen. Sobald dasselbe seinen niedrigsten Stand erreicht hat und diesen auch bei fortgesetztem Kochen nicht mehr ändert, ist die Umsetzung beendet. Man destilliert dann den Alkohol ab und reinigt das rückständige Acetal durch Rektifikation im Vakuum, wobei es gewöhnlich direkt und in seiner ganzen Menge bei konstanter Temperatur übergeht.

Darstellung von Phenylpropiolaldehyd-diisobutylacetal. Eine Mischung von 17,6 g Phenylpropiolaldehyd-dimethylacetal (1 Mol.) und 29,6 g Isobutylalkohol (4 Mol.) werden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer zeigt den Kp. 107,5°. Nach Zusatz von $^1/_{20}$ ccm konz. Salzsäure fällt dasselbe sofort auf 88°. Nach halbstündigem Erhitzen wird der entstandene Methylalkohol und der überschüssige Isobutylalkohol bis 112° abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. $Kp._{13,5}$ 154—170°. Ausbeute 22,4 g. Bei nochmaliger Destillation siedet die Hauptmenge bei 167° unter 13 mm Druck.

Zwei- und mehrwertige Alkohole reagieren ganz besonders glatt mit den einfachen Acetalen unter Bildung cyclischer Acetale, so daß sich dieses Verfahren als Darstellungsweise der letzteren empfiehlt[3]).

II. Spaltung der Acetale.

Die präparative Bedeutung der Acetale liegt in ihrer Verwendung als Durchgangsstoffe bei der Darstellung komplizierter zusammengesetzter Aldehyde (und Ketone). Diese Verwendungsmöglichkeit beruht einerseits auf der großen Beständigkeit der Acetale gegenüber alkalischen Agenzien, andererseits auf der Leichtigkeit, mit der sie sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in die Aldehyde bez. Ketone zurückverwandeln lassen[4]).

[1]) Geuther und Bachmann, A. *218*, 44 (1883); Delépine, Bl. [3], *25*, 574 (1901); A. ch. [7], *23*, 378 (1901). [2]) Gerhardt, Diss., Bonn, 1910, S. 12, 30ff.

[3]) Delépine, Bl. [3], *25*, 580 (1901); A. ch. [7], *23*, 482 (1901); Gerhardt, Diss., Bonn 1910, S. 40, 41, 77ff.

[4]) Über einen auf diesen Eigenschaften basierenden qualitativen Nachweis der Acetale siehe Grodski, B. *16*, 512 (1883).

Die Spaltung der Acetale erfolgt verschieden leicht. Ganz besonders empfindlich gegenüber verdünnten Säuren sind die Ketonacetale. Acetondiäthylacetal wird beim Schütteln mit Wasser, das weniger als $^1/_{100}$ % Schwefelsäure enthält, in wenigen Sekunden klar gelöst, d. h. in Aceton und Alkohol zersetzt[1]).

Acroleinacetal, β-Chlorpropionaldehydacetal und Milchsäurealdehydacetal werden schon in der Kälte durch verdünnte Säuren leicht verseift[2]). Im allgemeinen bewirkt man die Spaltung der Acetale durch mehrstündiges Kochen mit 5—10%iger Schwefelsäure. In denjenigen Fällen, wo das Acetal wie auch der entstehende Aldehyd in Wasser unlöslich sind, ist die Verwendung einer konzentrierteren Säure (25%) und der Zusatz eines dem des angewandten Acetals gleichen Volumens Eisessig zur Vermittlung eines besseren Kontaktes empfehlenswert[3]). Aminoacetal wird am besten durch konzentrierte Salzsäure verseift[4]).

In solchen Fällen, wo es sich um die Darstellung empfindlicher Aldehyde handelt, ist die Spaltung der Acetale durch organische Säuren bez. deren Anhydride empfehlenswert. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid zerfallen die Acetale in Aldehyde und Essigester[5]). Die Spaltung des Dichloracetaldehydacetals gelingt am besten durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure[6]). Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CHCl_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + (C_6H_5CO)_2O = CHCl_2 \cdot CHO + 2\,C_6H_5 \cdot COOC_2H_5.$$

Darstellung von Dichloracetaldehyd. Man fügt zu einem Gemenge von 50 g Dichloracetal und 65 g Benzoesäureanhydrid (berechnete Menge) unter gutem Umschütteln 5 ccm konz. Schwefelsäure und erhitzt im Ölbad unter rascher Steigerung der Temperatur auf 170—180°, zuletzt bis gegen 200°. Das übergehende Destillat wird mit einer Dreikugel-Kolonne fraktioniert. Nach 3—4maligem Ausfraktionieren des Vorlaufs erhält man 21,4 g Dichloraldehyd vom Kp. 88—90° = 70,8% Ausbeute.

Sehr geeignet ist häufig die Verwendung wasserfreier Oxalsäure, die sich z. B. bei der Darstellung des Monochloracetaldehyds aus Monochloracetal bestens bewährt hat[7]).

Darstellung von Monochloracetaldehyd. 1 kg Monochloracetal wird mit 590 g wasserfreier Oxalsäure in einem 2 l-Kolben erhitzt, der mit einem großen Glasperlenaufsatz und absteigendem Kühler verbunden ist, der in eine eisgekühlte Vorlage mündet. Die Temperatur des Paraffinbades wird 2 Stunden auf 100° gehalten und dann auf 150° gesteigert, aber mit der Vorsicht, daß die in den Kühler übertretenden Dämpfe die Temperatur von 100° nicht überschreiten. Die sich in der Vorlage sammelnde, dickliche Flüssigkeit wird zweimal fraktioniert. Das zweitemal geht fast alles (550—600 g) zwischen 87—91° über. Der Aldehyd wird zweckmäßig durch Überführung in den Paraldehyd gereinigt.

Nach Claisen[8]) kann die Umwandlung der Acetale in die entsprechenden Aldehyde manchmal sehr glatt durch Acetylbromid bewirkt werden; z. B.

$$C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + CH_3 \cdot COBr = C_6H_5 \cdot CHO + C_2H_5Br + CH_2COOC_2H_5.$$

[1]) Claisen, B. *31*, 1017 Anm. (1898).
[2]) Wohl, B. *31*, 1798 (1898); *41*, 3608 (1908).
[3]) Gerhardt, Diss., Bonn 1910, S. 44.
[4]) E. Fischer, B. *26*, 93 (1893).
[5]) Beilstein, A. *112*, 239 (1859).
[6]) Wohl, B. *40*, 217 (1907).
[7]) Natterer, M. *3*, 447 (1882).
[8]) Vgl. Gerhardt, Diss., Bonn 1910, S. 44.

C. Orthosäureester.

Als Orthosäureester bezeichnet man die Alkylverbindungen, welche sich von den unbeständigen Hydratformen der Carbonsäuren $R \cdot C(OH)_3$, den sog. Orthosäuren ableiten.

Die Orthosäureester können nach folgenden Methoden dargestellt werden:

1. Durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chloroform[1]):

$$CHCl_3 + 3\,Na \cdot O \cdot C_2H_5 = CH(OC_2H_5)_3 + 3\,NaCl;$$

in gleicher Weise entstehen aus 1,1,1-Trichloräthan (Methylchloroform), $CH_3 \cdot CCl_3$, Orthoessigester[2]), aus Benzotrichlorid Orthobenzoesäureester[3]). Bei der analogen Gewinnung der Orthokohlensäureester verwendet man an Stelle des Tetrachlorkohlenstoffes zweckmäßig Chlorpikrin[4]).

Die Ausbeuten an Orthoestern nach diesem Verfahren sind durchweg mangelhaft.

Darstellung von Orthoameisensäureäthylester[5]). 25 g möglichst fein zerschnittenes Natrium werden zu 300 g absolutem Äther gegeben und hierzu unter guter äußerer Kühlung mit Eis 50 g absoluter Alkohol langsam zugesetzt. Nach eintägigem Stehen im mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben ist fast alles Natrium in Äthylat übergeführt. Man gibt dann, wieder unter sorgfältiger Eiskühlung, 43,3 g Chloroform hinzu und erwärmt einige Zeit am Rückflußkühler. Die vom NaCl abfiltrierte Lösung wird auf dem Wasserbad vom Äther befreit und dann im Vakuum aus einem Wasserbad von 50—53° destilliert. $Kp._{13,5}$ 45°. Ausbeute 18 g = 33⅓% der Theorie.

Darstellung von Orthokohlensäureäthylester[6]). Man läßt in eine alkoholische Lösung von 40 g Chlorpikrin unter ständigem Umschütteln eine Auflösung von 22 g Natrium in Alkohol einfließen. Im Anfang muß etwas erwärmt werden, bis die Reaktion beginnt. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium wird destilliert. Kp. 158—159°. Ausbeute 30% der Theorie.

2. Sehr glatt entstehen Orthosäureester durch Umsetzung der salzsauren Iminoäther mit überschüssigem Alkohol[7]).

Darstellung von Orthoameisensäureestern aus salzsaurem Formimidoäther. Man übergießt den durch Stehenlassen über Ätzkali von freier Salzsäure befreiten Formimidoäther (Darst. siehe S. 157) mit 4—5 Mol. Alkohol und läßt 2—8 Tage stehen. Die Mischung darf sich hierbei nicht erwärmen, weshalb die Reaktion während der ersten Stunde zu beobachten ist. Nach vollendeter Einwirkung saugt man vom ausgeschiedenen Salmiak ab und unterwirft das Filtrat der fraktionierten Destillation. Die Umsetzung erfolgt um so leichter, je kleiner das Molekulargewicht des Alkohols ist.

An Stelle des salzsauren Formimidoäthers kann auch dessen Quecksilberchloriddoppelsalz (vgl. S. 158) verwendet werden[8]).

3. Durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Ortho-kohlensäureester[9]). Die Methode hat bisher keine präparative Bedeutung erlangt (vgl. auch S. 159).

---

[1]) Williamson und Kay, A. *92*, 346 (1854); Stapff, Z. *1871*, 186; Deutsch. B. *12*, 115 (1879); Wichelhaus und Ladenburg, A. *152*, 164 (1871); Walter, J. pr. [2], *48*, 231 (1893). [2]) Geuther, Z. *1871*, 128.

[3]) Limpricht, A. *135*, 87 (1865).

[4]) Tschitschibabin, B. *38*, 563 (1905);

[5]) J. Bredt, siehe Erdmann, Org. Präparate, 1894, S. 290.

[6]) Roese, A. *205*, 248 (1880).

[7]) Pinner, B. *16*, 356 (1883); Die Iminoäther, 1892, S. 23; Heß und Reitter, B. *40*, 3025 (1907). [8]) Hill und Black, Am. *31*, 209 (1904).

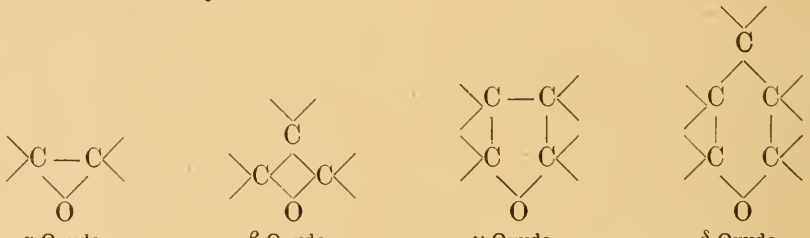
[9]) Tschitschibabin, B. *38*, 563 (1905).

4. Die Orthoameisensäureester mit höheren Alkylradikalen lassen sich durch einfache Umesterung aus dem Orthoameisensäure-äthylester beim Erhitzen mit den höher molekularen Alkoholen in Gegenwart geringer Mengen Salzsäure gewinnen[1]) (vgl. S. 160).

Darstellung von Orthoameisensäureamylester. 14,8 g Orthoameisensäureäthylester werden mit 53 g Amylalkohol (6 Mol.) unter Zusatz von $^1/_{20}$ ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Die Siedetemperatur der Flüssigkeit sinkt innerhalb kurzer Zeit auf 94°, um dann konstant zu bleiben. Man destilliert hierauf den entstandenen Äthylalkohol und überschüssigen Amylalkohol unter gewöhnlichem Druck ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Siedep.$_{12}$ 134—140°. Ausbeute 20 g = 73% der Theorie.

Oxydogruppe (Alkylenoxyde)[2]).

Die Alkylenoxyde sind die cyclischen Äther der Glykole. Entsprechend der Entfernung der Kohlenstoffatome, die durch das Sauerstoffatom brückenartig miteinander verbunden sind, unterscheidet man α-, β-, γ-, δ- usw. Oxyde:



Nach einem Vorschlage von Japp und Michie[3]) bezeichnet man die Verbindungen, in denen zwei Kohlenstoffatome mittelst eines Sauerstoffatoms durch je eine Valenz brückenartig miteinander verbunden sind, als Oxydoverbindungen; das Äthylenoxyd $CH_2 - CH_2$ (O) wäre hiernach z. B. als Oxydo-äthan zu benennen.

Unter den Alkylenoxyden besitzen die α-Oxyde oder Äthylenoxyde sowohl hinsichtlich der Zahl der bekannten Vertreter, als auch in theoretischer Hinsicht die bei weitem größte Bedeutung.

Die Anzahl der in den Alkylenoxyden an der Ringbildung beteiligten Atome ist für die Leichtigkeit ihrer Bildung und für ihre Beständigkeit von hervorragendem Einfluß. Die aus fünf bez. sechs Ringgliedern bestehenden γ- und δ-Oxyde entstehen aus den entsprechenden γ- und δ-Glykolen mit der größten Leichtigkeit und lassen sich nur durch energische Einwirkung konz. Halogenwasserstoffsäuren zu acyclischen Verbindungen aufspalten. Demgegenüber sind die α-Oxyde, mit wenigen Ausnahmen, nicht aus den α-Glykolen zu erhalten, und wird der dreigliedrige Ring so leicht gespalten, daß die α-Alkylenoxyde in ihrer Additionsfähigkeit den Aldehyden und Ketonen kaum nachstehen.

[1]) Gerhardt, Diss., Bonn 1910, S. 22.
[2]) Vgl. S. Bodforß, Die Äthylenoxyde. Stuttgart 1920.
[3]) Japp und Michie, Soc. *83*, 281, Anm. (1903).

I. Darstellung der Alkylenoxyde.

1. Abspaltung von Wasser aus Glykolen.

Die Methode entspricht der Ätherbildung aus den einwertigen Alkoholen. Die 1,2-Glykole geben bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln im allgemeinen, je nach der Bindungsweise der Hydroxylgruppen, Aldehyde oder Ketone. Eine Ausnahme bildet das *Benzpinakon* $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, das bei der Behandlung mit Salzsäure zum Teil in *α-Benzpinakolin* $(C_6H_5)_2C<\overset{O}{}>C(C_6H_5)_2$ übergeht[1]) und das *Diphenylpentamethylenglykol* $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot C(OH)<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$, das mit konz. Schwefelsäure quantitativ das entsprechende Äthylenoxyd liefert[2]). Auch aus dem Glycerin wird beim Erwärmen mit Weinsäure oder Glycerinsäure auf 240° neben anderen Produkten Glycid $CH<\overset{O}{}>CH\cdot CH_2OH$ erhalten[3]).

Aus dem *Äthylenglykol* entsteht nach Faworsky[4]) beim Destillieren mit 4% konz. Schwefelsäure neben anderen Verbindungen als Hauptprodukt Diäthylendioxyd $O<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>O$; ebenso erhält man aus *Phenylglykol* $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2OH$ beim kurzen Kochen mit 4%iger Schwefelsäure einen dimolekularen Äther[5]).

Bei den 1,3-Glykolen verläuft die Wasserabspaltung in komplizierter, bisher nicht völlig aufgeklärter Weise. Es entstehen, je nach der Konstitution der Glykole, meist nebeneinander Aldehyde, Ketone, β-Oxyde und dimolekulare Oxyde[6]).

Demgegenüber gehen die 1,4- und 1,5-Glykole beim Erhitzen mit mäßig verdünnter, ca. 60%iger Schwefelsäure auf 100° sehr glatt in die entsprechenden γ- und δ-Oxyde über[7]).

Darstellung von γ-Pentylenoxyd (1,4-Oxydopentan). γ-Pentylenglykol $CH_3CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ wird mit dem dreifachen Gewicht 60%iger Schwefelsäure ½—1 Stunde im zugeschmolzenen Rohr im kochenden Wasserbad erhitzt, der Röhreninhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und etwa $^1/_{10}$ abdestilliert. Aus dem übergegangenen Destillat wird das γ-Pentylenoxyd durch Kaliumcarbonat völlig abgeschieden, getrocknet und destilliert. Ausbeute ca. 80%.

Auch die Glykole mit entfernter stehenden Hydroxylen[7]), z. B. das 1,6-Hexandiol $CH_2OH[CH_2]_4CH_2OH$ und 1,8-Octandiol $CH_2OH[CH_2]_6CH_2OH$ gehen bei der energischen Wasserentziehung (Einwirkung konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und darauffolgendem Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure) unter gleichzeitiger intramolekularer Umlagerung in γ- und δ-Oxyde über.

---

[1]) Thöner und Zincke, B. *11*, 68 (1878).
[2]) Meerwein, A. *396*, 240 (1913); vgl. Parry, Soc. *99*, 1172 (1911).
[3]) Nef, A. *335*, 209, Anm. (1904). [4]) Faworsky, C. 1907, I, 15.
[5]) Breuer und Zincke, B. *11*, 1402; Fourneau und Tiffeneau, C. 1905, II. 237.
[6]) Lipp, B. *18*, 3282 (1885); *22*, 2567 (1889); Pogorzelsky, C. 1899, I, 773; Henry, C. 1907, I, 708. [7]) Franke und Lieben, M. *35*, 1431 (1914).

2. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenhydrinen.

Die Halogenhydrine geben unter der Einwirkung von Alkalien durch intramolekulare Alkylierung Alkylenoxyde, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O + KCl + H_2O.$$

Die Methode findet hauptsächlich Verwendung zur Darstellung der α-Oxyde, kann aber mit gleichem Erfolge auch zur Bereitung der Oxyde mit 4—6gliedrigem Ringsystem dienen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Untersuchungen von Evans[1]) und Petrenko-Kritschenko und Konschin[2]) bei den 1,2-Halohydrinen am größten, die 1,3-, 1,4- und 1,5-Halolydrine reagieren erheblich langsamer, aber unter sich mit nahezu gleicher Geschwindigkeit. Alkylsubstitution begünstigt, wie bei der Anhydridbildung der Dicarbonsäuren, den Ringschluß. Von großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner die Bindungsart des Halogens. Halogenhydrine mit primär gebundenem Halogen setzen sich erheblich langsamer um, als solche mit sekundär gebundenem Halogen. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit gibt eine einfache Methode an die Hand, die Einheitlichkeit eines Halogenhydrins festzustellen[3]).

Zur Gewinnung der einfachen, aliphatischen Alkylenoxyde (Äthylenoxyd und dessen Homologe, Trimethylenoxyd) läßt man das betreffende Chlorhydrin auf pulverisiertes, eventuell mit etwas Sand verdünntes Ätzkali tropfen, wobei das Oxyd meist ohne äußere Wärmezufuhr abdestilliert[4]). Für die Darstellung des Äthylenoxydes und Trimethylenoxydes[5]) scheint es vorteilhafter, an Stelle der Chlorhydrine deren Acetylverbindungen zu verwenden.

Darstellung von Äthylenoxyd[6]). Man läßt β-Chloräthylacetat $CH_2Cl \cdot CH_2O \cdot COCH_3$ langsam aus einem Tropftrichter auf ein in einem Kolben befindliches, gekühltes Gemisch von Ätzkali und Quarzsand einfließen. Das Äthylenoxyd entweicht in langsamem, aber gleichmäßigem Strom und wird durch Überleiten über eine längere Schicht von frisch geglühtem Natronkalk getrocknet und in einer gut gekühlten Vorlage kondensiert.

Auch hydroaromatische Äthylenoxyde, wie das Cyclopentenoxyd[7]) $CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH \\ | \quad | \\ CH_2-CH \end{matrix}\!>\!O$ und Cyclohexenoxyd[8]) $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH \end{matrix}\!>\!O$, sowie Substanzen mit zwei Oxydogruppen, z. B. das Butadiendioxyd[9]) $\begin{matrix} O \\ /\quad\backslash \\ CH_2-CH \end{matrix}$

---

[1]) Evans P. Ch. Z. 337 (1891).

[2]) Petrenko-Kritschenko und Konschin, A. *342*, 51 (1905).

[3]) Smith, Ph. Ch. *81*, 339 (1912); *92*, 717; *93*, 59 (1918).

[4]) Demole, A. *173*, 125 (1874); Eltekow, B. *16*, 395 (1883); Dalebroux und Wuyts, C. 1906, II, 1179; Possanner und Ehrenthal, M. *24*, 354 (1903); Delacre, Bl. [4], *1*, 586 (1907); *3*, 203 (1908).

[5]) Derrick und Bissel, C. 1917, I, 651.

[6]) Reithner, M. *15*, 665 (1894). [7]) Moiser, B. *32*, 2052 (1899).

[8]) Brunel, C. r. *137*, 62 (1903).

[9]) Przybytek, B. *17*, 1092 (1884); Griner, C. r. *117*, 553 (1893); vgl. ferner Przybytek, B. *18*, 1350 (1885); *20*, 3239 (1887); Duden und Lemme, B. *35*, 1342 (1902).

$-CH\overset{O}{<}CH_2$ lassen sich ohne Schwierigkeit nach dem vorstehenden Verfahren, durch Einwirkung von Alkalien auf die betreffenden Halogenhydrine, gewinnen.

In einzelnen Fällen, so beim sym.-Dimethyläthylenoxyd $CH_3 \cdot CH\overset{O}{<}CH \cdot CH_3$ erfolgt die Oxydbildung schon beim Erwärmen mit alkalisch reagierenden Salzen, z. B. Kaliumcarbonat[1]). Die Darstellung des Glycids $CH_2\overset{O}{<}CH \cdot CH_2OH$ aus α-Chlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ erfolgt nur glatt in alkoholischer Lösung in der Kälte unter Verwendung der berechneten Menge Ätzkali[2]). Desgleichen werden die Oxyde der Propenylphenoläther $RO \cdot C_6H_4CH\overset{O}{<}CH \cdot CH_3$[3]), sowie das Phenylmethyläthylenoxyd $C_6H_5C(CH_3)\overset{O}{<}CH_2$ aus den entsprechenden Chlor- oder Bromhydrinen durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge oder Natriumalkoholat gewonnen. Auch die Glycidsäure $CH_2\overset{O}{<}CH \cdot CO_2H$ kann in ähnlicher Weise aus der β-Chlormilchsäure erhalten werden[4]). Nach Nivière[5]) erhält man das Glycid in einer Ausbeute von 55% durch Einwirkung von metallischem Natrium auf das mit dem dreifachen Vol. absoluten Äthers verdünnte α-Monochlorhydrin bei 40°. Fourneau und Tiffeneau[6]) gewinnen das Styroloxyd $C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{<}CH_2$ und dessen Homologe aus den entsprechenden Jodhydrinen durch 1—2tägiges Behandeln mit pulverisiertem Ätzkali in ätherischer Lösung.

3. Darstellung von α-Oxyden durch Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Benzopersäure.

Nach Prileshajew[7]) lassen sich Äthylenverbindungen durch Einwirkung von Benzopersäure in indifferenten organischen Lösungsmitteln allgemein in Äthylenoxyde verwandeln:

$$C_6H_5 \cdot COOOH + >C=C< \;=\; C_6H_5 \cdot COOH + >C\overset{O}{<}C<.$$

α,β-Ungesättigte Ketone, wie überhaupt alle Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen reagieren in anderem Sinne.

Zur Ausführung der Reaktion löst man die Benzopersäure (Darstellung siehe Baeyer, B. *33*, 1569 (1900); Prileshajew, C. 1911, I, 1279; Derx, Rec. *41*, 331 (1922)) in einem indifferenten Lösungsmittel (Äther,

---

[1]) Henry, C. 1907, I, 708; C. r. *145*, 499 (1907).
[2]) Nef, A. *335*, 232 (1904).
[3]) Hoering, B. *38*, 2297, 3479 (1905).
[4]) Klages, B. *38* 1969, (1905).
[5]) Nivière, Bl. [4], *15*, 464 (1914).
[6]) Fourneau und Tiffeneau, C. r. *140*, 1595 (1905).
[7]) Prileshajew, B. *42*, 4811 (1909); *43*, 959 (1910); C. 1911. I, 1279; II, 268.

Chloroform, Essigäther[1])) auf und bestimmt die Menge des aktiven Sauerstoffs in der Lösung durch Titration mit Jodkalium- und Thiosulfatlösung. Man verwendet etwa bis $^1/_3$-n Lösungen. Bei 0° halten sich Benzopersäurelösungen mehrere Tage nahezu unverändert. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung der zu oxydierenden Substanz fügt man etwas mehr als die berechnete Menge Benzopersäure ebenfalls in auf 0° gekühlter Lösung hinzu und läßt das Reaktionsgemisch bei 0° stehen. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist bei den verschiedenen Verbindungen sehr verschieden[2]). So verläuft die Oxydation des Vinyläthyläthers zum Äthylglykolosid:

$$CH_2{=}CH\cdot O\cdot C_2H_5 + C_6H_5CO_3H \quad = \quad \overset{\diagup O \diagdown}{CH_2 - CH}\cdot O\cdot C_2H_5 + C_6H_5CO_2H$$

so energisch, daß es notwendig ist, gut mit Kältemischung zu kühlen, weil sonst durch die heftige Reaktion leicht Verluste eintreten. Auch so ist sie in wenigen Minuten zu Ende[3]). Vom Bornylen sind dagegen bei 0° innerhalb 12 Stunden nur ca. 15% oxydiert[4]). In solchen Fällen ist es vorteilhafter, die Reaktion bei Zimmertemperatur, aber niemals höher auszuführen. Den Verlauf der Oxydation verfolgt man durch zeitweise Titration. Nach beendeter Oxydation entfernt man die Benzoesäure durch Waschen mit Kalilauge, trocknet die Lösung über Chlorcalcium und destilliert das Lösungsmittel mit einer Kolonne ab.

Darstellung von Cycloheptenoxyd[5]). 7 g Cyclohepten werden zu 400 ccm einer Chloroformlösung von Benzopersäure gegeben, welche 2,98 g aktiven Sauerstoff im Liter enthält. Nach 1 Stunde waren 6,34 g, nach dem Stehen über Nacht 6,93 g Cyclohepten oxydiert. Das in oben angegebener Weise isolierte Cycloheptenoxyd siedet bei 161°.

4. Darstellung von Keto-oxydo-verbindungen durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf α,β-ungesättigte Ketone.

α,β-ungesättigte Ketone reagieren nach Weitz[6]) ganz allgemein sehr leicht mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Keto-oxydoverbindungen, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH = CH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O_2 \quad = \quad C_6H_5\cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH}\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O.$$

Die Reaktion verläuft in alkoholischer, auch in Aceton- oder Pyridinlösung mit wässerigem Wasserstoffsuperoxyd und wässerigem Alkali bei Zimmertemperatur meist innerhalb weniger Minuten unter spontaner Erwärmung, so daß häufig — um weitergehende Oxydation zu vermeiden — gekühlt werden muß.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, auch solche mit konjugierten Doppelbindungen, sowie ungesättigte Säuren reagieren unter den angegebenen Bedingungen nicht mit Wasserstoffsuperoxyd.

Alle Keto-oxydoverbindungen machen beim Erwärmen mit Jodkalium und Eisessig Jod frei unter Rückbildung der ungesättigten Ketone.

---

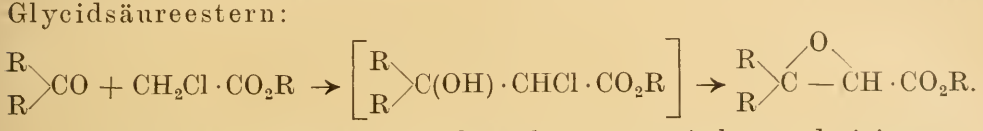
[1]) Bergmann und Schotte, B. *54*, 449 (1921).
[2]) Derx, Rec. *41*, 333 (1922).
[3]) Bergmann u. Milecky, B. *54*, 2150 (1921). [4]) Eigene Beobachtung.
[5]) Derx, Rec. *41*, 339 (1921); vgl. Godchot und Bédos, C. r. *174*, 461 (1922).
[6]) Weitz und Scheffer, B. *54*, 2327 (1921).

Darstellung von Benzalaceton-oxyd. 4,5 g (30 M.-Mol) Benzal-aceton in 60 ccm Alkohol gelöst werden mit 15 ccm (etwa 60 M.-Mol) 15%igem Wasserstoffsuperoxyd und 7,5 ccm 4-n. Natronlauge versetzt. Die Lösung wird warm, durch Kühlen wird die Temperatur unterhalb 40° gehalten.

Wenn schließlich die Selbsterwärmung ganz nachgelassen hat, versetzt man mit Wasser bis zum Entstehen einer dicken milchigen Abscheidung. Diese sammelt sich als farbloses, etwas trübes Öl am Boden und wird durch Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Natriumsulfat usw. isoliert; Ausbeute 3,5 g. Beim Abkühlen mit Eis erstarrt es allmählich zu einer öldurchtränkten, weißen Krystallmasse, aus der durch Pressen auf Ton 2 g fester Substanz vom Schmp. 47—48° erhalten werden.

5. Darstellung von Glycidsäureestern durch Kondensation von Ketonen mit α-Chlorfettsäureestern.

Ketone kondensieren sich mit Chloressigester und α-Chlorpropionsäureester unter der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat (Darzens[1])) oder Natriumamid (Claisen[2])) zu di- bez. trisubstituierten Glycidsäureestern:



Die Reaktion gelingt bei aliphatischen, aromatischen und einigen cyclischen Ketonen, z. B. Methylcyclohexanon, versagt aber bei den Terpenketonen: Carvon, Menthon, Thujon und Isophoron. Aldehyde sind, abgesehen vom Benzaldehyd[3]) wegen ihrer Alkaliempfindlichkeit zur analogen Kondensation unfähig.

Die Ausbeuten betragen nach dem Darzensschen Verfahren 60—63%, bei Verwendung von α-Chlorpropionsäureester sind sie durchschnittlich noch günstiger.

Nach Darzens wird die Kondensation in folgender Weise ausgeführt:

In das gut gekühlte Gemisch von gleichen Molekülen Keton und Monochloressigester trägt man nach und nach 1 Mol. feingepulvertes, trockenes Natriumäthylat ein. Die Temperatur darf hierbei +5° nicht übersteigen. Man läßt das Gemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt hierauf noch ca. 5—6 Stunden auf 100°. Dann wird mit Essigsäure schwach angesäuert und der Ester mit Wasser ausgefällt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum rektifiziert.

Nach der Claisenschen Natriumamidmethode sind die Ausbeuten wechselnd. Beim Acetophenon beträgt dieselbe 73%, beim Aceton 54%, beim Methyläthylketon 40%[4]) beim Methylpropylketon und Diäthylketon 50%.

Darstellung von Phenylmethylglycidsäureäthylester. 100 g Acetophenon und 102 g Chloressigsäureäthylester (mit dem Methylester werden infolge reichlicher Chloracetamidbildung weniger günstige Resultate erhalten) werden in 200 ccm trocknem Äther gelöst und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben allmählich mit 38 g (etwas mehr als ber.) Natriumamid versetzt. Während des Eintragens, das etwa 3 Std. in Anspruch nimmt, tritt starke Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung von Kochsalz ein. Nach 2½tägigem Stehen wird die Mischung auf Eis gegossen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Auszug wird über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Aus 900 g Acetophenon werden erhalten: 200 g Acetophenon, Kp. bis 140° bei 13—15 mm, und 930 g Glycidester, $Kp._{15}$ 140—160°. Der Vorlauf, nochmals in gleicher Weise kondensiert, liefert noch 200 g Glycidester, so daß die Gesamtausbeute aus 900 g Acetophenon 1130 g Glycidester = 73% der Theorie beträgt.

---

[1]) Darzens, C. r. *139*, 1214 (1904); *141*, 766 (1905).
[2]) Claisen, B. *38*, 693 (1905). [3]) Vgl. Erlenmeyer, A. *271*, 161 (1892).
[4]) Vgl. Neustädter, M. *27*, 889 (1906).

6. Darstellung von Keto-oxydo-verbindungen durch Kondensation von ω-Halogenacetophenonen mit aromatischen Aldehyden.

In völliger Analogie mit der im vorhergehenden beschriebenen Darstellungsmethode der Glycidester kondensieren sich ω-Halogenacetophenone in Gegenwart von Natriumäthylat mit aromatischen Aldehyden zu Ketooxydoverbindungen (Widmann[1]):

$$R \cdot CO \cdot CH_2Cl + R'CHO \rightarrow R \cdot CO \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CHR'.$$

Aliphatische Aldehyde, ferner Phenolaldehyde und deren Äther, Zimtaldehyd und p-Tolylaldehyd liefern keine analogen Kondensationsprodukte. Auch mit Ketonen reagieren die ω-Halogenacetophenone nicht; eine Ausnahme bilden die Keto-oxydoverbindungen selbst, die sich leicht mit einem zweiten Molekül Halogenacetophenon zu Dioxydoverbindungen vereinigen.

Die Ausführung der Kondensation ist in allen Fällen die gleiche: Zu dem in Alkohol gelösten bez. suspendierten Halogenketon fügt man Benzaldehyd in etwa 20% Überschuß hinzu, kühlt mit Eiswasser und setzt die berechnete Menge alkoholischer Natriumäthylatlösung unter stetigem Umschütteln tropfenweise hinzu. Nach einiger Zeit ist das Keton in Lösung gegangen und die alkalische Reaktion fast vollkommen verschwunden. Man fällt das Produkt mit Wasser, das mit etwas Essigsäure angesäuert ist. Die Oxydoverbindung scheidet sich meist in fester Form ab und wird, wenn die Reaktion überhaupt gelingt, in vorzüglicher Ausbeute erhalten.

II. Erkennung, Eigenschaften und Umwandlungen der Alkylenoxyde.

Die Eigenschaften der Alkylenoxyde sind, wie schon eingangs hervorgehoben, je nach der Gliederzahl der ihnen zugrunde liegenden Ringsysteme außerordentlich verschieden. Die β-, γ- und δ-Oxyde sind sehr beständige Verbindungen und gleichen in ihrem chemischen Verhalten vollkommen den acyclischen Äthern[2]). Dagegen wird in den α-Oxyden der dreigliedrige Ring mit der größten Leichtigkeit gesprengt, so daß dieselben zu den reaktionsfähigsten Substanzen gehören.

1. Intramolekulare Umlagerungen. Die α-Oxyde zeigen das Bestreben, sich unter Aufrichtung des Brückensauerstoffatoms in die isomeren Aldehyde bez. Ketone umzulagern:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO;$$

$$(CH_3)_2\underset{\diagdown O \diagup}{C} - CH \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH - CO \cdot CH_3.$$

---

[1]) Widmann, A. *400*, 104 (1913); B. *49*, 477 (1916); Jörlander, B. *49*, 2782 1916); *50*, 1457 (1917); Bodforß, B. *49*, 2795 (1916); *50*, 406 (1917); *51*, 192 (1918).

[2]) Eine Ausnahme von dieser Regel bilden die cyclischen Acetale, z. B. $CH_3C(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, die schon in der Kälte durch verdünnte wässerige Säuren sehr leicht gespalten werden (Bergmann und Mielecky, B. *54*, 1391 (1921).

Die Spaltung zwischen dem Kohlenstoff- und Sauerstoff-atom erfolgt vorwiegend an dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom: *α-Propylenoxyd* liefert *Propionaldehyd* neben wenig *Aceton*:

$$CH_3 \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH_2} \begin{cases} \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO \text{ (Hauptreaktion).} \\ \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \text{ (Nebenreaktion).} \end{cases}$$

Diese Umlagerungen vollziehen sich teils beim einfachen Erhitzen, teils unter der Einwirkung katalytisch wirkender Stoffe. So geht das as-Phenylmethyläthylenoxyd $\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} \overset{\diagup O \diagdown}{C - CH_2}$ schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck größtenteils in Hydratropaaldehyd über[1]). Noch leichter erfolgt die Umlagerung bei den Oxyden der Propenylphenoläther $ROC_6H_4 \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH} \cdot CH_3$, die schon beim Erhitzen auf 220 bis 250° unter lebhafter Selbsterwärmung die alkoxylierten Phenylacetone $ROC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ liefern[2]). Metallische Katalysatoren, wie reduziertes Kupfer oder Nickel, erleichtern diese Isomerisationen[3]).

Beim Äthylenoxyd und dessen Homologen beginnt die Umlagerung erst bei 400—420°[4]). Dagegen läßt sich in diesen Fällen schon bei 200—300° eine glatte Umwandlung in die isomeren Aldehyde bez. Ketone erzielen, wenn man die Dämpfe der Oxyde über geglühtes Aluminiumoxyd leitet[5]). Vielfach lassen sich derartige Umlagerungen der α-Oxyde in Aldehyde oder Ketone leicht durch Destillation über Chlorzink oder Bleichlorid[6]) oder durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure erzielen[7]).

Die Umlagerung der Keto-oxydoverbindungen vollzieht sich am besten beim Behandeln mit Eisessig-Salzsäure bez. Eisessig-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur[8]). Hierbei entstehen anscheinend zunächst Chlorhydrine, die nach einiger Zeit von selbst Salzsäure verlieren. Die eintretende Isomerisation ist in manchen Fällen mit einer Radikalwanderung verbunden. So liefert Benzalacetophenon-oxyd mit Eisessig-Schwefelsäure Formyl-desoxybenzoin:

$$C_6H_5 \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH} \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow CHO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5,$$

Benzalacetonoxyd den Phenyl-acetyl-acetaldehyd:

$$C_6H_5 \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH} \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CHO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3.$$

---

[1]) Klages, B. *38*, 1969 (1905); Tiffeneau, A. ch. [8], *10*, 332, 346 (1907).

[2]) Hoering, B. *38*, 2299, 3477 (1905); Fourneau und Tiffeneau, C. r. *141*, 662 (1905).

[3]) Fourneau und Tiffeneneau, Bl. [3], *33*, 741 (1905); C. r. *146*, 697 (1908).

[4]) Nef, A. *335*, 201 (1904).

[5]) Ipatiew und Leontowitsch, B. *36*, 2016 (1903).

[6]) Krassuski, C. 1902, II, 1095; Prileshajew, C. 1911, I, 1280; Meerwein, A. *396*, 204, Anm. (1913).

[7]) Erlenmeyer, B. *33*, 3001 (1900); Klages, B. *38*, 1969 (1905); Gardeur, Bl. Acad. Roy. Belg. [3], *34*, 67.

[8]) Weitz und Scheffer, B. *54*, 2344 (1921).

Die Umlagerung der Keto-oxydoverbindungen in die isomeren 1,3-Diketone vollzieht sich auch, wenn auch nur zu geringem Betrage unter der Einwirkung des ultravioletten Lichts[1]). Beim kurzen Kochen mit etwa 4% alkoholischer Natronlauge verläuft die Isomerisation auffallenderweise in anderer Richtung, indem hierbei die 1,2-Diketone bez. deren Enolformen erhalten werden: $R\cdot CO\cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH}\cdot R' \rightarrow R\cdot CO\cdot C(OH):CH\cdot R'$[2]). Ebenfalls unter der Einwirkung alkoholischer Lauge vollzieht sich die Umlagerung des Tetrahydronaphtylenoxyds in Dihydro-β-naphthol

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH_2 - CH \\ | \\ CH_2 - CH \end{matrix}\right\rangle O \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH_2 - CH(OH) \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\right. \quad ^{3)}.$$

Auch die dimolekularen Oxyde, z. B. das Diäthylendioxyd $\begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot CH_2 \\ \cdot \qquad \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$, lassen sich durch Erhitzen mit Säuren zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen umlagern[4]).

Die β-, γ- und δ-Oxyde zeigen keine analogen Isomerisationserscheinungen; vgl. dagegen Rupe und Liechtenhahn, B. *41*, 1278 (1908).

2. Anlagerung von Wasserstoff. Durch nascierenden Wasserstoff (Natriumamalgam, Natrium und Alkohol) oder auch durch Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel[5]) werden die α-Oxyde zu Alkoholen reduziert:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O \xrightarrow{2H} \begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}.$$

3. Anlagerung von Wasser. Die α-Oxyde vereinigen sich mit Wasser zu α-Glykolen:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} (CH_3)_2C(OH) \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}.$$

Während diese Reaktion beim Äthylenoxyd und α-Propylenoxyd mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 100° erfordert, tritt sie bei solchen α-Oxyden, in denen das Sauerstoffatom mit einem tertiären C-Atom verbunden ist, wie im Isobutylenoxyd $(CH_3)_2\overset{\diagup O \diagdown}{C - CH_2}$ und Tetramethyläthylenoxyd $(CH_3)_2\overset{\diagup O \diagdown}{C - C}(CH_3)_2$, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein[6]). Geringe Mengen von Mineralsäuren begünstigen die Reaktion außerordentlich[7]). β-, γ- und δ-Oxyde werden auch bei stundenlangem Erhitzen mit Wasser nicht gespalten[8]). Dieses verschiedene Verhalten der α- und

---

[1]) Bodforß, B. *51*, 214 (1918). [2]) Jörlander, B. *50*, 406, 1458 (1917).
[3]) Bamberger und Lodter, A. *288*, 100 (1895); vgl. Zincke, B. *25*, 3600 (1892).
[4]) Breuer und Zincke, B. *11*, 1402 (1878); Störmer, B. *39*, 2290 (1906); Faworski, C. 1907, I, 16.
[5]) Brunel, C. r. *137*, 63 (1903).
[6]) Eltekow, B. *16*, 395 (1883); vgl. Melikow, B. *17*, Ref. 420 (1884).
[7]) Bigot, A. ch. [6], *22*, 448 (1891); Henry, C. r. *144*, 1404 (1907).
[8]) Lipp, B. *18*, 3285 (1885); *22*, 2572 (1889).

β-Oxyde ist z. B. mit Vorteil zur Abtrennung des β-Epichlorhydrins $CH_2(O)CH \cdot CH_2$ vom α-Epichlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH(O)CH_2$ verwandt worden[1]).

Ungesättigte γ- und δ-Oxyde, wie das *α-Methyldihydrofurfuran*[2]) $CH_3 \cdot CH(O)CH \cdot CH_2$ und das *α-Methyldihydropyran*[3]) $CH_3 \cdot C(O)CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ werden, wie die ungesättigten acyclischen Äther (S. 142), durch Erhitzen mit Wasser mit Leichtigkeit zu Ketonalkoholen aufgespalten.

4. Anlagerung von Halogenwasserstoff. Die α-Oxyde verbinden sich mit Halogenwasserstoffsäuren schon in der Kälte fast momentan zu Halogenhydrinen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{HCl} \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}.$$

Bei Verwendung wässeriger Halogenwasserstoffsäuren erhält man bisweilen infolge sekundärer Reaktionen in reichlicher Menge die den α-Oxyden isomeren Aldehyde bez. Ketone[4]).

Bei unsymmetrischen α-Oxyden, bei denen die Reaktion a priori nach zwei Richtungen verlaufen kann, scheint sich das Hydroxyl wesentlich an dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom zu bilden, während das Halogen an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom wandert. So liefert Propylenoxyd mit Salzsäure ausschließlich das 1-Chlorpropanol-2[5])

$$CH_3 \cdot CH(O)CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl,$$

das Isobutylenoxyd nach den Untersuchungen von Michael[6]) zu zwei Drittel 1-Chlor-2-methyl-propanol-2 und zu ein Drittel 2-Chlor-2-methylpropanol-1:

$$(CH_3)_2C(O)CH_2 \rightarrow \begin{cases} \rightarrow (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2Cl & (^2/_3) \\ \rightarrow (CH_3)_2CCl \cdot CH_2OH & (^1/_3) \end{cases}$$

Die vorstehende Regel gilt nicht für die Glycidsäureester. So gibt β,β-Dimethylglycidester mit HCl oder HBr α-Oxy-β-chlor- bez. -brom-isovaleriansäureester[7]):

$$(CH_3)_2C(O)CH \cdot CO_2R \xrightarrow{HX} (CH_3)_2CX \cdot CH(OH) \cdot CO_2R.$$

Die Verwandtschaft der α-Oxyde zu den Halogenwasserstoffsäuren ist so groß, daß sie manche durch Wasser hydrolysierbaren Metallsalze unter Abscheidung unlöslicher Metallhydroxyde oder basischer Salze zu zerlegen

---

[1]) Bigot, A. ch. [6], *22*, 468 (1891). [2]) Lipp, B. *22*, 1200 (1889).
[3]) Perkin, Soc. *51*, 724 (1887).
[4]) Michael und Leighton, B. *39*, 2793 (1906).
[5]) Michael, B. *39*, 2785 (1906).
[6]) Michael, J. pr. [2], *64*, 102 (1901); Michael und Leighton, B. *39*, 2789 (1906); Krassuski, C. 1907, II, 1319; J. pr. [2], *75*, 238 (1907); vgl. dagegen Henry, C. r. *142*, 129 (1906); B. *39*, 3677 (1906).
[7]) Darzens, C. r. *150*, 1243 (1910); vgl. auch Jörlander, B. *49*, 2783 (1916).

vermögen. So liefert Äthylenoxyd mit einer konzentrierten Magnesiumchloridlösung langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen eine Abscheidung von Magnesiumhydroxyd. Die Reaktion ist für α-Oxyde charakteristisch[1]).

β-, γ- und δ-Oxyde werden nur durch längeres Erhitzen mit ganz konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren auf 100° gespalten. Die primär entstehenden Halogenhydrine gehen hierbei naturgemäß sofort weiter in Dihalogenparaffine über[2]). Diphenylenoxyd $\begin{matrix}C_6H_4\\ \cdot\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!O$ wird selbst durch siedende Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen[3]), läßt sich aber durch Schmelzen mit Ätzkali, wenn auch schwierig, zum o,o'-Dioxydiphenyl aufspalten[4]).

5. Anlagerung von Ammoniak und Aminen. Äthylenoxyd verbindet sich mit Ammoniak je nach den angewandten Mengenverhältnissen unter Bildung folgender drei Oxäthylamine:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2NH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}HOCH_2\cdot CH_2\\ \\ HOCH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH \qquad \begin{matrix}HOCH_2\cdot CH_2\\ HOCH_2\cdot CH_2-\\ HOCH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!N.$$

Die Reaktion verläuft bei Ausschluß von Wasser außerordentlich träge, bei Verwendung wässeriger Ammoniak- oder Aminlösungen dagegen mit explosionsartiger Heftigkeit[5]). Man trägt daher zweckmäßig das Äthylenoxyd allmählich unter guter Kühlung in die etwa 30%ige Ammoniak- oder Aminlösung ein[6]). Die Homologen des Äthylenoxyds reagieren erheblich träger (umgekehrt wie mit Wasser), so daß eventuell längeres Erhitzen auf 100° erforderlich ist[7]).

Auch Imide von Dicarbonsäuren vermögen sich mit Äthylenoxyd zu verbinden. So gibt Äthylenoxyd beim Erhitzen mit Phtalimid auf 170° Oxäthylphtalimid[8]):

$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + HN\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\Big\}C_6H_4 \rightarrow HOCH_2\cdot CH_2\cdot N\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\Big\}C_6H_4.$$

β-, γ- und δ-Oxyde vereinigen sich nicht mit Ammoniak.

6. Anlagerung von Natriumbisulfit. Beim Erhitzen mit Natriumbisulfitlösungen auf etwa 100° liefern die α-Oxyde Natriumsalze von Oxalkylsulfonsäuren[9]):

$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + NaHSO_3 \rightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2SO_3Na\end{matrix}.$$

---

[1]) Würtz, A. *116*, 252 (1860); Bamberger und Lodter, A. *288*, 92 (1895); Walker, B. *34*, 4117 (1901).

[2]) Lipp, B. *18*, 3285 (1885); *22*, 2572 (1889); Pogorzelski, C. 1899, I, 773; Faworski, C. 1907, I, 16. [3]) Hoffmeister, A. *159*, 213 (1871).

[4]) Kraemer und Weißgerber, B. *34*, 1662 (1901).

[5]) Würtz, A. *114*, 52 (1860); *121*, 226 (1862); Knorr, B. *32*, 729 (1899).

[6]) Knorr, B. *30*, 909 (1897); *31*, 1069 (1898); *34*, 3482 (1901); Matthes, A. *315*, 104 (1901); *316*, 311 (1901).

[7]) Krassuski und Duda, J. pr. [2], *77*, 84 (1908); Krassuski, C. r. *146*, 236 (1908).

[8]) Gabriel und Ohle, B. *50*, 819 (1917).

[9]) Erlenmeyer, Z. *1868*, 342; Darmstädter, A. *148*, 125 (1868); Brunel, C. r. *137*, 63 (1903).

as-Diphenyläthylenoxyd gibt dagegen in anormaler Reaktion die Bisulfitverbindung des Diphenylacetaldehyds[1]).

Isopropyläthylenoxyd und Tetramethyläthylenoxyd geben mit Natriumbisulfit keine Verbindung[2]).

7. Anlagerung von Blausäure. Mit wasserfreier Blausäure verbinden sich die α-Oxyde bei längerem Erhitzen auf 50—60° zu β-Oxysäurenitrilen[3]).

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\!O + HCN \rightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} .$$

Die Reaktion verläuft unter Umständen anormal. So liefert das Styroloxyd $C_6H_5 \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH_2}$ nach Fourneau und Tiffeneau mit Blausäure das Cyanhydrin des Phenylacetaldehyds[4]).

8. Anlagerung von Natriummalonsäureester, vgl. hierzu Traube und Lehmann, B. *32*, 720 (1899); *34*, 1971 (1901); Haller und Blanc, C. r. *142*, 1471 (1906).

9. Einwirkung metallorganischer Verbindungen, siehe Bd. III.

---

[1]) Klages und Keßler, B. *39*, 1753 (1906).
[2]) Eltekow, B. *16*, Ref. 397 (1883).
[3]) Erlenmeyer, A. *191*, 269 (1878); Hörmann, B. *12*, 23 (1879).
[4]) Fourneau und Tiffeneau, C. r. *146*, 697 (1908).

Die Kohlenhydrate

von

Hans Pringsheim, Berlin.

Stoffumgrenzung und Literatur.

Bei der Abfassung einer Methodik der Kohlenhydratchemie muß schon in Anbetracht des hier zur Verfügung stehenden Raumes eine gehörige Beschränkung obwalten. Der Umfang des Gebietes bringt es deshalb mit sich, daß wir in der Auswahl des Stoffes sehr vorsichtig sein müssen, sollen doch neben den einfachen Zuckern auch die höhermolekularen behandelt werden. Legen wir uns die Frage vor, was uns für eine Methodik der organischen Chemie am wichtigsten erscheint, so kann jedenfalls nicht an alles das gedacht werden, was die mit Naturprodukten arbeitenden Chemiker, wie z. B. die Nahrungsmittelchemiker interessiert, ebensowenig sei der technischen Interessenten gedacht: für diese Wissenszweige gibt es genügend Anleitungen. Was wir behandeln wollen, ist vielmehr für die wissenschaftlichen Ziele der Zuckerchemie bestimmt; ihren Jüngern sollen die Wege der Materialbeschaffung erleichtert und die wichtigsten synthetischen Methoden bequem zugänglich gemacht werden. Deshalb wird von einer Beschreibung der Herstellung des allerwärts käuflichen Materials, wie des Rohrzuckers, des Milchzuckers, der Stärke und mancher anderer abgesehen. Was die synthetischen Methoden der Zuckerchemie angeht, so braucht in jedem einzelnen Falle nur ein Beispiel für eine allgemeine Methode angeführt zu werden; das ist auf einem Gebiete besonders hervorzuheben, auf welchem in Anbetracht der Wichtigkeit der einzelnen Repräsentanten viele Analogiereaktionen ausgeführt wurden.

Als Wegweiser für den in der Kohlenhydratchemie Beflissenen seien hier genannt das umfangreiche Werk: E. von Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 2. Bd., III. Aufl., Braunschweig 1914, als sehr geglückte Auswahl des wichtigsten: Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, III. Aufl., Leipzig 1914. Besonders geeignet für die Einführung in die Theorien der Zuckerchemie erscheint Armstrong: The Simple Carbohydrates and the Glucosides, London 1910, in deutscher Übersetzung von Unna mit einem Vorwort von Emil Fischer. Die dritte, sehr erweiterte englische Auflage erschien 1919. Für die Physiologie sei auf Abderhaldens Lehrbuch der

Physiologischen Chemie, Berlin und Wien 1914, verwiesen. Unentbehrlich für jeden auf diesem Gebiete Arbeitenden dürften die Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente 1884—1908 von Emil Fischer sein, ein Nachdruck seiner Publikationen, der soeben durch einen zweiten Band, der die Arbeiten E. Fischers bis zu seinem Tode enthält, ergänzt worden ist. Die Polysaccharide sind vom Verfasser in einem kleinen Bändchen, verlegt bei Julius Springer 1919, gesondert behandelt worden, dessen zweite erweiterte Auflage eben erscheint. Schließlich sei auf die beilsteinartige Aufzählung durch Viktor Grafe, Géza Zemplén, und Carl Neuberg und Bruno Bewald im Biochemischen Handlexikon, Bd. 2, und im Ergänzungsband verwiesen, während vieles über die Darstellung und Gewinnung wie den Nachweis und die Bestimmung der Kohlenhydrate von Tollens im II. Bande des Handbuches der Biochemischen Arbeitsmethoden zusammengetragen worden ist.

A. Monosaccharide.

Die wichtigsten Monosaccharide, d. h. diejenigen, welche in der Natur am weitesten verbreitet sind und die auch die Zuckerchemiker am meisten beschäftigt haben, gehören zu den Hexosen. Die Glucose, die Mannose und die Galaktose als Repräsentanten der Aldosen, die Fructose und die Sorbose als Vertreter der Ketosen erfordern deshalb die eingehendste Berücksichtigung. Daneben sind als Naturprodukte unter den Pentosen die Arabinose, die Xylose und die Ribose und unter den Methylpentosen die Rhamnose und die Fucose von Bedeutung. Unter den Zuckern mit weniger Kohlenstoffatomen interessieren die beiden Triosen, der Glycerinaldehyd und das Dioxyaceton, während die Diosen und die Tetrosen nicht allein, weil sie in der Natur nicht vorzukommen scheinen[1]), sondern auch wegen ihrer physiologischen Bedeutungslosigkeit außerhalb unseres Interesses fallen müssen. Zucker mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen sind nur synthetisch dargestellt worden: ein Beispiel ihrer bis zu den Decosen verwirklichten Synthese werden wir beibringen. So gelangen wir gleich zur Angabe der Methode des Aufsteigens von einem Zucker zu einem neuen mit einem weiteren Kohlenstoffatom, dem wir den entsprechenden Abbau entgegenstellen. Dann teilen wir die synthetischen Umwandlungsreaktionen der Zucker ein in solche am Aldehydkohlenstoff, wobei wir der zu den entsprechenden Zuckeralkoholen führenden Reduktion und der zu den korrespondierenden Säuren führenden Oxydation zu gedenken haben, um dann über die Veränderungen an den Hydroxylgruppen des Zuckermoleküls schließlich bis zu den Reaktionen zu gelangen, welche verschiedene Teile des Moleküls auf einmal in Mitleidenschaft ziehen.

Darstellung.

1. Triosen.

Glycerinaldehyd (Glycerose). Reinen, krystallisierten, inaktiven Glycerinaldehyd kann man über das Acroleinacetal nach folgendem Verfahren herstellen[2]). Man bereitet zuerst das

[1]) Als Bestandteil einer Proteinsäure wurde soeben eine Tetrose wahrscheinlich gemacht. Edlbacher, H. *120*, 71 (1922).

[2]) Wohl, B. *31*, 1796, 2394 (1898); Wohl und Neuberg, B. *33*, 3102 (1900).

Diäthylacetal des Chlorpropionaldehyds, in dem man in zwei Volumenteile käuflichen absoluten Alkohol unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet und der gekühlten Flüssigkeit unter Umrühren langsam ein Volumenteil Acrolein zutropfen läßt. Die Reaktionsmasse bleibt so ganz farblos und trennt sich innerhalb ½ Stunde in eine schwere ölige Schicht und eine aufschwimmende Flüssigkeit, aus der sich durch wiederholtes Einleiten von Salzsäuregas noch kleinere Mengen Öl abscheiden lassen. Die Gesamtmenge des Rohproduktes (aus 100 g Acrolein 235 g) wird zur Entfernung der Salzsäure mit einem Überschuß von trockenem feingepulvertem Natriumbicarbonat bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmuspapier geschüttelt, dann von Alkohol durch Waschen mit Wasser befreit und mit Pottasche getrocknet. Die völlige Entfernung der Salzsäure durch Zugabe von Wasser ist nötig, weil das Acetal auch schon bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnten Säuren leicht verseift wird und deshalb beim Waschen mit saurem Wasser viel verloren geht. Das so erhaltene Öl dient direkt zur Darstellung des

Aeroleinacetal. Zu diesem Zweck wird es mit dem doppel in Gewicht festem, feingepulverten und gesiebten Kalihydrat allmählich gemischt und das Gemenge am besten aus einer Kupferretorte mit aufgesetztem, gläsernem, dreikugeligem Siederohr langsam abdestilliert, so daß die Temperatur der übergehenden Dämpfe anfangs nicht über 125° und nur zuletzt bis 130° steigt. Die Hauptmenge des Destillats geht zwischen 125° und 130° über und siedet nach einmaliger Fraktionierung mit dem gleichen Siederohr konstant. Die Ausbeute beträgt etwas mehr, als das gleiche Gewicht des angewandten Acroleins. Das Acroleinacetal ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmen Geruch, in Wasser sehr wenig löslich, mit Alkohol und Äther mischbar. Siedepunkt: 123,5° bei 762 mm.

Glycerinaldehydacetal. 100 g Acroleinacetal werden in 900 ccm Wasser durch Turbinieren suspendiert und zu der auf 2—3° erhaltenen Flüssigkeit unter dauerndem, lebhaften Rühren $^5/_4$ der theoretisch möglichen Menge einer ca. 6%igen Permanganatlösung tropfenweise im Verlauf von etwa 2½ Stunden zugefügt. Nach Verschwinden des Permanganats wird aufgekocht, abgesaugt, ausgewaschen und das Filtrat bis zur möglichst vollständigen Abscheidung des Glycerinaldehydacetals mit Pottasche versetzt; hiervon ist fast 1 kg je Liter Flüssigkeit erforderlich. Das abgeschiedene Öl wird abgehoben, der in der Flüssigkeit noch gelöste Rest desselben durch Ausschütteln mit viel Äther entzogen. Die ätherische Lösung wird mit dem freiwillig abgeschiedenen Öl vereinigt und hinterläßt nach dem Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat und Verdunsten völlig reines und farbloses Glycerinaldehydacetal. Ausbeut eca. 50 g. d. i. 40% der Theorie.

Glycerinaldehyd. Das Acetal läßt man 2 Tage lang bei Zimmertemperatur mit der zehnfachen Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure stehen, in der es sich rasch löst. Entfernt man nach dieser Zeit die Schwefelsäure mit Baryt und einen Überschuß des letzteren sofort durch Einleiten von Kohlensäure und engt das Filtrat zuerst im Vakuum bei 35—40° dann über Schwefelsäure im Exsiccator ein, so erstarrt der farblose Sirup nach mehreren Wochen zu einem Brei rein weißer Krystalle. Ist man im Besitz eines Impfsplitters, so erfolgt bei öfterem Umrühren in 2—3 Tagen vollständige Krystallisation. Der resultierende d-l-Glycerinaldehyd ist aschefrei und nach dem Waschen mit Methylalkohol fast rein. Er zeigt den Schmelzpunkt 130° und nach dem Umkrystallisieren aus 40%igem Methylalkohol und Trocknen im vacuo über Phosphorpentoxyd 138° corr. Der Zucker bildet farblose, zugespitzte Nadeln oder Prismen, die bisweilen sternförmig gruppiert erscheinen, leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln.

Nach der einfachen Methode von Fenton und Jackson[1]) kann durch Oxydation von Glycerin durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat ebenfalls Glycerinaldehyd gewonnen werden, der aber nach den Angaben dieser Autoren bisher nicht zur Krystallisation zu bringen war, trotzdem Dioxyaceton in dem Sirup nicht nachweisbar war.

Dioxyaceton. Das Dioxyaceton, welches von Piloty[2]) synthetisch gewonnen wurde, wird am besten nach den Angaben von Bertrand[3]) durch Oxydation des Gly-

[1]) Fenton und Jackson, S. *75*, 1 (1899).
[2]) Piloty, B. *30*, 3161 (1898). [3]) Bertrand, Bl. [3], *19*, 502 (1898).

cerins mit Hilfe des Bact. xylinum dargestellt. Man verwendet eine Lösung von 5% Glycerin in Hefeabkochung, welch letztere etwa 5 g Extraktstoffe je Liter enthält und beimpft nach der Sterilisation in einem mit Wattepfropfen verschlossenen Erlenmeyer-Kolben mit einer Reinkultur des Bakteriums; eine solche ist z. B. im Institut für Gärungsgewerbe Berlin N, Seestraße, erhältlich. Nach 10—15 Tage langer Inkubation bei 28—30° sind z. B. 250—300 ccm durch die sich auf der Flüssigkeitsoberfläche bildende Bakterien-Zooglöa oxydiert. Am besten bestimmt man alle Tage die Reduktionskraft der Flüssigkeit gegen Fehlingsche Lösung und bricht ab, sobald ein Maximum erreicht ist. Dann filtriert man ab, preßt die Bakterienmasse aus und verdampft die vereinigten Flüssigkeiten im Vakuum bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur zu einem dicken Sirup. Diesen fällt man mit dem 5—6fachen Teil seines Gewichtes an Alkohol und vollendet die Fällung durch Zugabe von 2—3 Volumen des Gemisches an Äther. Nach ein paar Stunden schwimmt auf der Äther-Alkohol-Lösung ein dem Glas anhängender schleimiger Niederschlag, von dem man die Lösung gut dekantieren kann; falls unter der Lösung noch Sirup vorhanden ist, behandelt man ihn von neuem mit Äther-Alkohol. Nach dem vorsichtigen Abdampfen des Äther-Alkohols bei niederer Temperatur erhält man einen nach 2 Tagen krystallisierenden Sirup, den man an der Pumpe absaugt, um nach dem Waschen mit absolutem Alkohol reines Dioxyaceton zu gewinnen. Aus 100 g Glycerin kann man 20—25 g Dioxyaceton gewinnen. Es hat im Gegensatz zu andern Zuckern die Eigenschaft, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden. Das kann man benutzen, um aus dem Filtrat der sirupösen Krystallisation, nachdem man es wieder zu Sirup eingedickt hat, eine krytallinische Verbindung zu gewinnen, die unter Erwärmen mit Schwefelsäure zerlegt, nach der Neutralisation, noch etwas Dioxyaceton zu isolieren gestattet.

2. Pentosen.

Die Arabinose gewinnt man am besten aus käuflichem Kirschgummi durch Hydrolyse mit Schwefelsäure. Man kann sich dazu der Vorschrift von Hauers und Tollens[1]) oder der mit schwächerer Schwefelsäure von Kiliani und Koehler[2]) bedienen. Während die ersteren die vorhandene Galaktose durch Vergärung mit Hefe entfernen, verzichten die letzteren auf die Operation.

d-Arabinose. Nach Kiliani arbeitet man auf folgende Weise: „Man bringt 3 Teile 2%iger Schwefelsäure in geräumige Jenaer-Kolben, fügt hierzu einen Teil feingepulverten Kirschgummi, schüttelt um und läßt behufs gleichmäßigen Aufweichens über Nacht stehen. Dann werden die Kolben in kochendem Wasser 10 Stunden erhitzt; zur Erzielung homogener Mischung genügt es, wenn nach etwa 2—3stündigem Erhitzen die Kolben einmal umgeschüttelt werden. Schließlich wird die entstandene Lösung in große, tarierte Schalen gegossen und unter kräftigem Umrühren mit heiß gesättigtem Barytwasser versetzt, bis sie nur noch ganz schwach sauer reagiert und keine Schwefelsäure mehr enthält. Dann verdampft man, ohne vorherige Filtration, auf dem Wasserbade bis zum doppelten Gewicht des verwendeten Gummis, rührt die noch warme, konzentrierte Mischung direkt in den Schalen mit 1,5 Teilen (wieder bezogen auf den Gummi) 95%igem Alkohol kräftig durch und läßt unter Schutz vor Verdunstung 12—24 Stunden stehen. Nun wird die klar gewordene Lösung von dem gummiartigen Rückstand abgegossen und durch Verdampfung (wenn möglich im Vakuumapparat), genügend konzentriert. Nach völligem Erkalten erstarrt in kurzer Zeit die ganze Masse zum Krystallbrei, der nach Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen mit Alkohol vom spez. Gewicht 0,82—0,825 direkt ein völlig weißes Präparat liefert, dessen Menge sich auf ca. 10% des angewandten Kirschgummis beläuft. Die Mutterlauge sowohl wie der durch Alkohol ausgefällte Gummi enthalten aber noch beträchtliche Mengen des Zuckers. Aus letzterem werden nochmals nahezu 5% Zucker gewonnen dadurch, daß der Gummi durch Zusatz von 6—7% seines Gewichtes an Wasser und Erwärmen wieder in Sirup verwandelt wird und dieser durch eine zweite Behandlung mit Alkohol in der oben geschilderten Weise extrahiert wird. Die Mutterlaugen

[1]) Hauers und Tollens. B. *36*, 3306 (1903).
[2]) Kiliani und Koehler. B. *37*, 1210 (1904).

werden konzentriert und liefern noch eine Krystallisation, nach deren Beseitigung sie dann zum dünnen Sirup verdampft und durch Schütteln mit Alkohol von den noch gelösten gummiartigen Bestandteilen zum größten Teil befreit werden. Beim Einengen der alkoholischen Lösung erhält man die darin noch enthaltene Arabinose. Aus 9,4 kg Kirschgummi wurden so 1980 g Zucker dargestellt, von dem nur etwa 250 g gelb bis grau gefärbt waren. Die Ausbeute entspricht also 21%; sie ließe sich etwa noch um 1—2% vermehren, wenn man die Gummirückstände ein drittes Mal mit Alkohol schütteln würde.

Zur **Reinigung kleinerer Mengen** von roher l-Arabinose bedient man sich zweckmäßig einer Modifikation von Kilianis Vorschrift[1]): 1 Teil Zucker wird in 0,4 Teilen Wasser auf dem Wasserbade gelöst und darauf werden 3 Teile heißen 95%igen Alkohols zugesetzt. Wenn nötig, wird die klare Lösung mit Blutkohle aufgekocht und heiß filtriert. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeiten scheidet sich der Zucker in schneeweißen Krystallkrusten aus.

Das **Umkrystallisieren größerer Mengen** bewerkstelligt man leicht in folgender Weise:

Der Rohzucker wird in einer Schale mit ⅓ seines Gewichtes Wasser versetzt und auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht. Den Sirup läßt man unter Umrühren erkalten und zur Vollendung der Krystallisation mindestens 24 Stunden (besser 2 Tage) stehen. Hierauf zerdrückt man die Krystallmasse gut, nutscht so weit als möglich ab, bringt die Krystalle dann in eine tarierte Reibschale und verreibt sie mit wenig 85%igem Alkohol (⅓ ihres Gesichtes). Durch abermaliges Abnutschen und Nachwaschen mit 90%igem Alkohol wird die l-Arabinose völlig weiß und rein erhalten."

Bezüglich der Darstellung von d-Arabinose aus Glucose sei auf den Abschnitt: „Abbau von Zuckern zur nächstniederen Reihe" verwiesen.

l-Xylose. a) Darstellung aus Buchenholzgummi. Man übergießt nach Wheeler und Tollens[2]) 1 kg Buchenholzsägespäne mit einigen Litern 2%igen Ammoniaks, um Eiweißstoffe und sonstige Substanzen zu lösen, preßt nach 24 Stunden ab, wäscht mit Wasser, preßt wieder ab, wiederholt dies ein- oder zweimal, rührt die gereinigten Holzspäne mit 5%iger Natronlauge zum Brei an, läßt 24 Stunden in gelinder Wärme digegieren, preßt die alkalische Flüssigkeit ab und wiederholt des Digegieren mit weniger Natronlauge und Abpressen einmal. Die alkalischen Auszüge läßt man in einer Flasche sich klären, hebert von Bodensatz ab und versetzt sie mit dem gleichen Volum starken Alkohols; das ausgefallene Natron haltende Holzgummi sammelt man auf einem Tuch, preßt es ganz schwach, rührt es mit Alkohol und so viel Salzsäure oder Essigsäure, daß die Reaktion sauer wird, an, preßt nach einiger Zeit wieder aus und wiederholt das Digegieren mit Alkohol, bis die Säure entfernt ist. Das so erhaltene Holzgummi oder Xylan (50—60 g) wird dann durch Hydrolyse in Xylose übergeführt. Man führt nach Counclers[3]) Vorgänge die Hydrolyse mit Salzsäure aus, indem man z. B. 15,5 g Holzgummi, 200 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht gegen 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit wird dann mit Bleicarbonat (reinem Bleiweiß) erwärmt, bis Kongorotpapier nicht mehr beim Betupfen verändert wird, bis also die Salzsäure gesättigt ist, dann wird filtriert, mit wenig Bleicarbonat versetzt, eingedunstet, mit Alkohol von noch fällbaren Stoffen befreit, dann, um Reste von Blei zu entfernen, mit Schwefelwasserstoff behandelt und bei Gegenwart von etwas Calciumcarbonat eingedunstet. Schließlich krystallisiert die Xylose, die durch Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol gereinigt wird.

b) Darstellung aus Weizenstroh. C. Schulze und B. Tollens[4]) befreien Weizenstrohhäcksel mit 2%igem Ammoniak und nachher mit Wasser von darin löslichen Stoffen, kochen dann die abgepreßte Masse mit 2 oder 3%iger Schwefe -

---

[1]) Kiliani, B. *19*, 3030 (1886).

[2]) H. J. Wheeler und B. Tollens, A. *254*, 304 (1889). — Friedrich Koch, Pharmaz. Ztg. f. Rußl., Bd. *25*, S. 619 usw. S. auch B. *20*, Ref. S. 145 (1887).

[3]) C. Councler, Ch. Z. *1892*, S. 1719.

[4]) C. Schulze und B. Tollens, A. *271*, 40 (1892).

säure 4 Stunden im Wasserbade, pressen die Flüssigkeit ab, sättigen mit Calciumcarbonat, pressen vom Gips ab und dampfen im Vakuum ein. Der durch mehrfaches Digerieren mit Alkohol möglichst vom Gummi befreite Sirup liefert schließlich 3—5% des Strohes an Xylose.

Neuerdings wird eine Darstellungsmethode aus Maiskolben beschrieben, die sehr gute Ausbeuten liefern soll[1]).

d-Ribose. Diese Pentose stellt nach den Untersuchungen von Levene den Zuckerbestandteil der Nucleinsäuren dar. Ihre Darstellung aus diesen ist zu umständlich, als daß sie hier eingehend beschrieben werden könnte. Es sei deshalb auf ihre Gewinnung aus dem Guanosin, einem Abbauprodukt der Hefenucleinsäure verwiesen[2]).

3. Methylpentosen.

Rhamnose. Die Darstellung dieser gut krystallisierenden Methylpentose gelingt leicht durch 2stündiges Erhitzen von käuflichem Quercetrin mit 4%iger Schwefelsäure[3]). Man filtriert von den in Wasser unlöslichen Spaltungsprodukten des Glucosids ab, reinigt das Filtrat mit Tierkohle und verdampft zum Sirup. E. Fischer und Tafel[4]) haben aus 2 kg des Quercetrins 300 g eines reinen Präparates erhalten. Nach Tollens wird die Rhamnose auch im Großbetriebe als Nebenprodukt bei der Herstellung von Farbstoffen gewonnen (Anilinfarben- und Extraktfabriken, vorm. Jos Rud. Geigy, Basel).

In Amerika wurde sie neuerdings von C. F. Walton[5]) aus einem technischen Quercitinprodukt hergestellt, das von J. S. Young u. Co. in Hanover, Pa., für 90 Cents das Pfund zu erhalten war.

Als erste synthetische Methylpentose ist die Isorhamnose gewonnen worden[6]), auf deren Darstellung wir später zurückkommen.

Fucose. Diese Methylpentose wurde zuerst von Tollens[7]) aus Seetang (Fucus vesiculosus, nodosus usw.) hergestellt. Nach seinen Angaben wird getrockneter Seetang durch Extraktion mit 72%iger Schwefelsäure, Auswaschen und Pressen von löslichen Stoffen befreit und dann mit der 6fachen Menge 5%iger Schwefelsäure (je 1 l hält 50 g konz. Schwefelsäure) 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Dann wird abgepreßt, mit Calciumcarbonat gesättigt, vom Gips abgepreßt und eingedampft. Der mit Alkohol mehrfach vom Gummi befreite Sirup wird mit gleichen Teilen Wasser und ca. seinem halben Gewicht Phenylhydrazin versetzt und das nach 24 Stunden abgeschiedene Phenylhydrazon aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis sein Schmelzpunkt 170—171° ist. Man zerlegt es nach dem Verfahren von Herzfeld (vgl. später unter Phenylhydrazinderivate der Zucker), indem man z. B. 50 g Fucose-Phenylhydrazon, 50 g Benzaldehyd, 50 g Alkohol und 40 g Wasser am Rückflußkühler am Wasserbade $^1/_2$—1 Stunde erhitzt. Nach völligem Erkalten saugt man die Flüssigkeit vom Benzalphenylhydrazon ab, schüttelt die Flüssigkeit zweimal mit Äther aus, kocht mit Tierkohle und dickt zu einem Sirup ein, der nach dem Impfen sehr bald krystallisiert[8]).

Auf die von Votoček aus dem Convalvin, dem Glucosid der Jalappenwurzel, isolierte Rhodeose, welche sich als der Antipode der Fucose erwiesen hat, kann hier nur hingewiesen werden[9]).

---

[1]) Hudson und Harding, Am. *40*, 1601 (1918).
[2]) Levene und Jacobs, B. *42*, 2474 (1909).
[3]) Liebermann und Hörmann, B. *11*, 956 (1878).
[4]) E. Fischer und Tafel, B. *21*, 2173 (1888). Vgl. auch Purdie und Young, S. *89*, 1194 (1906). [5]) C. F. Walton, Am. *43*, 127 (1921).
[6]) E. Fischer und Zach, B. *45*, 3761 (1912).
[7]) Günther und Tollens, A. *271*, 86 (1892); B. *23*, 1753, 2585 (1890).
[8]) Bieler und Tollens, A. *258*, 127 (1890). — Münter und Tollens, B. *37*, 298 (1904). — Mayer und Tollens, B. *40*, 2434 (1907).
[9]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen *1902*, 15.

4. Hexosen.

a) Glucose. Reine Glucose bereitet man sich entweder durch Umkrystallisieren des käuflichen Stärkezuckers oder durch Hydrolyse von Rohrzucker. In ersterem Falle schmilzt man eine möglichst gut krystallinische Sorte unter Erwärmen in 4 Teilen ihres Gewichtes Wasser, setzt dazu das Doppelte des Gewichtes an starkem Alkohol und filtriert nach dem Kochen mit Tierkohle durch einen Heißwassertrichter, dann impft man etwas Glucose-Anhydrid ein und läßt an einem mäßig warmen Orte unter häufigem Umrühren stehen. An Stelle von Alkohol kann man auch Methylalkohol verwenden. Meist gewinnt man so gleich das Anhydrid. Sollte das nicht der Fall sein, so muß man das Hydrat vorsichtig entwässern und dabei nur ganz allmählich auf 60° erhitzen, da der Zucker sonst zusammenschmilzt.

Aus Rohrzucker erhält man die Glucose in wasserfreier Form nach einer ursprünglich von Soxhlet[1]) angegebenen Methode nach der Vorschrift von E. Fischer[2]) folgendermaßen:

1½ l 90%iger Alkohol werden mit 60 ccm rauchender Salzsäure (1,19 spez. Gew.) versetzt, im Wasserbade auf 45—50° erwärmt, dann 500 g möglichst fein gepulverter Rohrzucker (beste Qualität) in kleinen Portionen zugegeben und unter öfterem Umschütteln auf derselben Temperatur erhalten, bis der letztere gelöst ist. Nachdem die, wenn nötig, filtrierte Flüssigkeit erkaltet ist, trägt man eine kleine Menge (etwa ½ g) wasserfreien Traubenzucker ein und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen. Die Krystallisation wird durch öfteres Umrühren beschleunigt. Der Traubenzucker scheidet sich dabei in feinen, farblosen Krystallen ab, welche schließlich auf der Pumpe filtriert und mit absolutem Alkohol gewaschen werden.

Zur völligen Reinigung wird das Produkt in sehr wenig heißem Wasser gelöst und so lange in der Wärme absoluter Alkohol zugesetzt, bis die Lösung sich trübt. Beim Erkalten und öfterem Umrühren scheidet sich der Zucker bald in Krystallen ab.

Die Darstellung der **α- und β-Glucose** wird wegen des theoretischen Zusammenhangs mit den Methylglucosiden später behandelt.

b) Mannose. Die Mannose findet sich in vielen Hemicellulosen. Am besten erhält man sie nach E. Fischer aus Steinnußspänen[2]).

200 g gesiebter Drehspäne aus Steinnuß werden mit 400 g 6%iger Salzsäure 8 Stunden unter öfterem Umrühren im siedenden Wasserbade erhitzt, dann heiß koliert, der Rückstand abgepreßt und nochmals mit der gleichen Menge Wasser ausgelaugt. Die braungefärbte Mutterlauge wird in der Wärme mit Tierkohle behandelt, abermals filtriert, dann mit Natronlauge in der Kälte neutralisiert und mit einer Lösung von 50 g Phenylhydrazin in 100 ccm 25%iger Essigsäure versetzt. Sehr bald beginnt die Krystallisation des schwerlöslichen Mannose-phenylhydrazons, das nach einigen Stunden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt ungefähr 75 g. Das Rohprodukt wird aus kochendem Wasser (80—100fache Menge) unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Zur Umwandlung in Zucker werden 25 g des gereinigten und feingepulverten Hydrazons allmählich in ein heißes Gemisch von 600 ccm Wasser und 12 g Benzaldehyd eingetragen, das in einem Kolben durch einen Turbinenrührer emulgiert ist. Bei guter Wirkung des Rührers löst sich das Hydrazon rasch, und bald beginnt die Abscheidung von Benzaldehyd-phenylhydrazon. Nach 20—30 Minuten ist in der Regel die Zersetzung des Zuckerderivates beendet. Man filtriert durch einen Faltenfilter und extrahiert die erkaltete Lösung, um den überschüssigen Benzaldehyd zu entfernen, mit Äther, entfärbt die Lösung durch Behandlung mit Tierkohle in der Wärme und verdampft das Filtrat unter stark vermindertem Druck zum Sirup. Wird dieser mit einem Krystall von Mannose versetzt, so gelingt es manchmal, ihn nach längerem Stehen zum Erstarren zu bringen. Die Masse wird dann durch Abpressen oder Aufstreichen auf Ton vom Sirup befreit und durch Umkrystallisieren aus sehr wenig Wasser vollends gereinigt.

Um zu krystallisierter Mannose zu gelangen, löst man nach van Ekenstein[3])

---

[1]) Soxhlet, J. pr. [2], *21*, 245 (1880).

[2]) E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. Braunschweig.

[3]) van Ekenstein, Rec. *11*, 329 (1896).

den Mannosesirup in Methylalkohol, versetzt mit einem halben Volumen Äther, gießt am andern Tage vom ausgeschiedenen Syrup ab und läßt die ätherisch-methylalkoholische Lösung längere Zeit stehen. So gewinnt man einen Krystallbrei, den man auf Ton bringt. Darauf kann man die krystallisierte Mannose umkrystallisieren.

Um zu größeren Mengen Mannose zu gelangen, wurden in neuerer Zeit verschiedene Vorschläge gemacht [1]). Besonders geeignet scheint die neueste Methode von E. P. Clark[2]), die hier wiedergegeben sei:

Gesiebte Steinnußspäne werden zur 10fachen Menge ihres Gewichts siedender 1%iger Natronlauge gegeben. Die Mischung wird sofort von der Heizquelle entfernt und während ½ Stunde gelegentlich umgerührt. Dann werden die Späne sorgfältig bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet.

500 g werden sorgfältig mit 500 g 75%iger Schwefelsäure gemischt und bis zum andern Tage stehen gelassen. Die Masse wird dann in Wasser gelöst auf 3½ l aufgefüllt und 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Noch während des Kochens neutralisiert man mit einer dünnen Paste von gefälltem Bariumcarbonat, worauf man durch eine dünne Lage aktiver Tierkohle im Büchner-Trichter filtriert. Das Filtrat enthält noch ein wenig an organische Säuren gebundenen Baryt, den man durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Darauf wird im Vakuum bis zu 87—88% Trockengehalt eingedampft und unter Erwärmen und Schütteln im gleichen Volumen Eisessig gelöst. Nach dem Beimpfen läßt man über Nacht im Eisschrank stehen, um die Krystallisation einzuleiten, worauf man in einer Kältemischung ausfriert. Die gefrorene Masse wird bei 0° gehalten, wobei sie langsam auftaut. Nach etwa 1 Tage ist die größere Menge des Zuckers auskrystallisiert: die völlige Krystallisation dauert im allgemeinen 1 Woche. Die Ausbeute ist regelmäßig 42—45% der angewandten Masse.

c) Galaktose. Man erhält sie leicht durch Hydrolyse des Milchzuckers, der dabei in Galaktose und Glucose zerfällt, vermöge ihres guten Krystallisationsvermögens. Nach Ost[3]) wird ein Teil Milchzucker mit zehn Teilen 2%iger Schwefelsäure 4 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, und dann gleich ein Krystall Galaktose eingeimpft. Andere haben erst die Schwefelsäure entfernt und vor dem Einimpfen eingedampft. Das Umkrystallisieren geschieht auf die übliche Weise, indem man den Zucker mit wenig Wasser schmilzt und dann mit Alkohol versetzt.

d) Fructose. Diese Ketohexose wird technisch hergestellt, wozu man ihre Eigenschaft benutzt, mit Kalk eine schwer lösliche Verbindung zu liefern, so daß sie z. B. aus Invertzucker bequem abgeschieden werden kann. Im großen gewinnt man den dazu nötigen Invertzucker durch Inversion von Melasse, im kleinen aus Rohrzucker. Dazu schmilzt man Rohrzucker mit ¼ seines Gewichtes Wasser, die 0,004 Teile hydratfreier Salzsäure (fünftausendstel Prozent Salzsäure auf Zucker) enthalten, zusammen und digeriert 1 Stunde im siedenden Wasserbade bei 95°. Man erhält so 80% des Rohrzuckers an Invertzucker in Gestalt eines Sirup, aus dem allmählich Glucose auskrystallisiert [4]).

10 g Invertzucker werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit Eis gut gekühlt: man rührt 6 g Kalkhydratpulver ein, welches sich bald löst, worauf die kalt gehaltene Masse nach und nach zu einem Krystallbrei erstarrt von Calciumfuctosat. $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2$ mit 2—5 Mol. Krystallwasser erstarrt. Diese wird gut abgepreßt, mit Wasser gewaschen, wieder abgepreßt und schließlich mit Kohlensäure. Oxalsäure oder Schwefelsäure zerlegt. Die von den Kalksalzen befreite Lösung ergibt einen Sirup, der zu krystallinischer Fructose erstarrt [5]).

In kleinem Maßstabe kann man krystallisierte Fructose auch durch Hydrolyse von Inulin mit verdünnten, z. B. ½%igen Mineralsäuren gewinnen, wenn man das Hydrolysat zum Sirup verarbeitet und dann mit Alkohol versetzt [3]).

---

[1]) Hudson und Sawyer, Am. *39*, 470 (1917); Horton. J. of J. *13*, 1040 (1921). [2]) E. P. Clark, J. Bi. *60*, 1 (1922).

[3]) Ost, B. *23*, 3006 (1890). [4]) Wohl, B. *23*, 2086 (1890).

[5]) Vgl. Dubrunfaut, C. r. *42*, 901 (1856). — Girard, Bl. [2]. *33*, 154 (1880).

e) **Sorbose.** Diese 1852 von Pelouze entdeckte Ketose verdankt ihr gelegentliches Vorkommen im vergorenen Saft der Vogelbeere nach den Untersuchungen von Bertrand[1]) der Oxydation des Sorbits durch eine Bakterienart, die später mit dem Bact. xylinum identisch befunden wurde. Man verwendet also die auch zur Gewinnung von Dioxyaceton aus Glycerin brauchbare Bakterienkultur und beimpft mit ihr eine 5%ige Lösung von Sorbit in Hefewasser oder einer neben 1% Pepton die nötigen Nährsalze (KH_2PO_4, NaH_2PO_4, $CaCl_2$ 0,1%, $MgSO_4$ + aq 0,06%) enthaltenden Flüssigkeit. Sie wird in dünner Schicht bei 25° gehalten, bis die Reduktion durch Fehlingsche Lösung ein Maximum erreicht hat und dann nach entsprechender Reinigung, z. B. Fällen mit Bleiacetat, zum Sirup eingedickt der Krystallisation überlassen.

Aufbau von Zuckern der nächsthöheren Kohlenstoffreihe.

Die Synthese eines Zuckers aus einem um ein Kohlenstoffatom ärmeren wird durch die zuerst von Kiliani[2]) auf diese Körperklasse angewandte Kombination der Aldehyde mit Cyanwasserstoffsäure ermöglicht. Die hierbei entstehenden Oxysäuren gehen leicht in Lactose über, die dann durch die von E. Fischer hierfür vorgeschlagene Reduktion mit Natriumamalgam in die gesuchten Zucker reduziert werden. Auf diesem Wege kann man immer zu höher molekularen Zuckern fortschreiten: so ist E. Fischer[3]) von der Mannose zur Mannononose, von der Glucose zur Gluconononose, von der Galaktose zur Galaktooctose und von der Rhamnose zur Rhamnonose gelangt. Später hat sich Philippe[4]) bis zur Glucodekose vorgewagt.

Nach der Vorschrift von E. Fischer[5]) ist der Übergang von der Glucose zur Glucoheptose bequem folgendermaßen zu erreichen:

α-Glucoheptonsäure $CH_2OH \cdot (CHOH)_5COOH$.

100 g wasserfreier Traubenzucker werden in 500 ccm einer 3%igen Blausäure gelöst und mit 10 Tropfen gewöhnlichem Ammoniak versetzt. Die Mischung bleibt bei Zimmertemperatur 4—5 Tage stehen, wird dann mit einer Lösung von 130 g Barythydrat in 400 ccm Wasser versetzt und in einer Schale gekocht, bis das Ammoniak verschwunden ist.

Man säuert jetzt mit verdünnter Schwefelsäure an, vertreibt die Blausäure durch Kochen (Abzug!) und fällt nun die Schwefelsäure quantitativ mit starkem Barytwasser. Nach dem Aufkochen mit Tierkohle wird die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade zum Sirup verdampft. Der letztere scheidet nach längerem Stehen das Lacton der α-Glucoheptonsäure in Krystallen ab. Diese werden mit wenig 80%igem Alkohol angerieben und auf der Saugpumpe filtriert. Dann löst man in der dreifachen Menge Wasser, behandelt in der Wärme mit Tierkohle und überläßt das eingedampfte Filtrat der Krystallisation.

α-Glucoheptose $C_7H_{14}O_7$.

20 g des Heptonsäurelactons werden in einer starkwandigen Flasche von etwa 600 ccm Inhalt in 200 g Wasser gelöst und in einer Kältemischung bis zur Eisbildung abgekühlt. Jetzt fügt man 1,5 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann 100 g 2½%iges, möglichst reines Natriumamalgam zu. Diese Masse wird sofort heftig geschüttelt und in kurzen Intervallen Schwefelsäure immer in Mengen von 2 ccm zugegeben, so daß die Reaktion der Lösung dauernd sauer bleibt. Dabei ist es vorteilhaft, durch häufiges Eintauchen in die Kältemischung die Flüssigkeit möglichst kühl zu halten. Das Amalgam wird in etwa 10—15 Minuten verbraucht; man benutzt die Pause, um die Lösung wieder bis zur Eisbildung abzukühlen, fügt dann neue 100 g Amalgam zu und verfährt wie zuvor. Nachdem auf diese Weise im ganzen 300 g Amalgam verbraucht sind, wird die Operation unterbrochen. Dieselbe nimmt etwa 50 Minuten in Anspruch. Man ver-

---

[1]) Bertrand, Bl. [3], *15*, 627 (1896). [2]) Kiliani, B. *19*, 767 (1886).

[3]) E. Fischer, B. *23*, 2226 (1890); A. *270*, 64 (1892); A. *288*, 139 (1895); B. *23*, 3102 (1890). [4]) Philippe, C. r. *152*, 1774 (1911).

[5]) E. Fischer, A. *270*, 64 (1892).

setzt nun die vom Quecksilber getrennte Lösung mit so viel Natronlauge, daß sie nach $^1/_2$stündigem Stehen noch alkalisch reagiert. Dies geschieht, um das unveränderte Lacton in das Natriumsalz umzuwandeln. Die mit Schwefelsäure genau neutralisierte Lösung wird zur Klärung mit wenig reiner Tierkohle erwärmt und filtriert. Man gießt dann zu der heißen Lösung unter Umrühren allmählich das 8fache Volumen heißen 96%igen Alkohols und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen. Hierdurch wird das Natriumsulfat und der größere Teil der organischen Natriumsalze gefällt, während der Zucker in der Regel vollständig in Lösung bleibt.

Aus dem Filtrat wird der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, und die zurückbleibende wäßrige Lösung zuerst über freiem Feuer und zum Schluß auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der Zucker bald als dicke Krystallmasse ab. Dieselbe wird nach einigen Stunden auf der Pumpe möglichst scharf abgesaugt und zuerst mit 50%igem, dann 80%igem und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen ist das weiße Präparat aschenfrei und nahezu chemisch rein. Die Ausbeute schwankt zwischen 32 und 38% des angewandten Lactons; aus der Mutterlauge ist in der Regel nur noch wenig Zucker zu gewinnen, da seine Krystallisation durch andere Produkte verhindert wird.

Bei der Bildung der Oxysäuren entsteht im Molekül ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom. Hierdurch ist die Möglichkeit der Bildung zweier Körper, die von E. Fischer α- und β-Verbindungen genannt wurden, gegeben. Da nun der zum Ausgang der Synthese dienende Zucker schon an sich ein asymmetrisches System darstellt, werden die sonst entstehenden stereoisomeren Produkte nicht in gleicher Menge gebildet. Der Vorgang kann z. B. durch die Temperatur beeinflußt werden: bei 20—25° beträgt z. B. die Quantität der in reinem Zustande isolierbaren α-Glucooctonsäure 73%, während die β-Säure fast gänzlich fehlte, während die Menge der letzteren auf 13% stieg als die Anlagerung bei 40° ausgeführt wurde[1]). Im allgemeinen entsteht die eine Isomere so überwiegend, daß für den Aufbau nur die eine Orientierung in Frage gekommen ist.

Natürlich sind in einzelnen Fällen der Synthese kohlenstoffreicherer Zucker spezielle theoretisch geringwertige, praktisch jedoch bedeutungsvolle Änderungen anzuwenden, die in den Originalen nachgelesen werden müssen.

Abbau zu Zuckern der nächstniederen Kohlenstoffreihe.

d-Arabinose.

Der Abbau des Traubenzuckers zu einem Zucker mit einem um ein C-Atom geringeren Kohlenstoffgehalt ist zuerst Wohl[2]) gelungen. Es handelt sich hier um eine allgemeine Reaktion, mit deren Hilfe man über die Oxime der Zucker durch Acetolyse zu den Acetylderivaten der Nitrile gelangt, aus denen durch Verseifung die gewünschten Körper gewonnen werden können. Als erstes Beispiel wurde der Abbau der Glucose beschrieben, welcher zum Antipoden der natürlichen Arabinose führte. Das Verfahren sei hier angegeben.

Glucosoxim.

Die Darstellung des Glucosoxims mittels alkoholischer Hydroxylaminlösung ist bei genauer Innehaltung der folgenden Vorschrift recht bequem und ergiebig.

---

[1]) E. Fischer, A. *270*, 64 (1892). [2]) A. Wohl, B. *26*, 730 (1893).

Darstellung von Glucosoxim. 77 g salzsaures Hydroxylamin werden in 25 ccm Wasser heiß gelöst; hierzu läßt man eine nicht ganz erkaltete Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm käuflichem absolutem Alkohol anfangs langsam, dann rascher hinzufließen, so daß die Mischung heiß bleibt, aber nicht aufsiedet. Nach wenigen Minuten hat sich das Natriumalkoholat mit dem anfangs ausfallenden basischen Hydroxylaminsalz vollständig ungesetzt, so daß Phenolphthalein durch einen Tropfen der Lösung nicht mehr rot gefärbt wird; man läßt erkalten, saugt vom abgeschiedenen Chlornatrium ab, wäscht mit 300 ccm käuflichem absolutem Alkohol nach, erwärmt das Filtrat im Wasserbade bis fast zum Sieden und trägt 180 g feingepulverten reinen Traubenzucker unter Umrühren ein; der Zucker geht fast augenblicklich in Lösung. Die Flüssigkeit wird in einem bedeckten Glase an einem mäßig (35—40° C) warmen Ort gestellt und, sobald sie die Temperatur der Umgebung angenommen hat, wird durch Eintragen von Glucosoximkrystallen oder Reiben mit dem Glasstabe die Krystallisation angeregt; dieselbe beginnt nach wenigen Stunden und liefert in einigen Tagen 110 g an völlig reinem Glucosoxim (Schm. 137,5°). Die abfiltrierte alkoholische Lösung gibt beim Verdunsten eine zweite Krystallisation von 26 g fast ebenso reiner Substanz. Durch Eindunsten oder Eindampfen der Mutterlauge werden dann noch 20 g an minder reiner Verbindung (Schmp. 125—130°) gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt 80% der Theorie auf Glucose, 72,2% der Theorie auf verwendetes Hydroxylaminchlorhydrat.

Pentaacetylgluconsäurenitril. 25 g wohlgetrocknetes Oxim und 25 g frischgeschmolzenes Natriumacetat werden in einem 2-l-Kolben, der ein langes und weites Kühlrohr trägt, mit 100 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter andauerndem Umschwenken vorsichtig bis zum Eintritt der Reaktion angewärmt. Sobald die die Masse an einer Stelle aufzuwallen beginnt, wird die Flamme entfernt. Unter überaus stürmischem Aufsieden geht dann in wenigen Augenblicken alles in Lösung, zugleich nimmt die zuerst fast farblose Flüssigkeit schnell eine tiefdunkle Färbung an. Man gießt sofort unter Umrühren in etwa 250 ccm kaltes Wasser, läßt erkalten und stumpft mit Alkali ab, bis die Reaktion nur noch wenig sauer ist (erforderlich ca. 60 g Natronhydrat). Das acetylierte Produkt hat sich als schwarze, pechartig zähe Masse zu Boden gesetzt; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasser nachgewaschen und dann der Bodensatz mit etwa 50 ccm gewöhnlichem Alkohol unter Erwärmen in Lösung gebracht.

Aus dieser tief dunklen, alkoholischen Lösung krystallisieren beim Erkalten und mehrstündigen Stehen 17—20 g der neuen Verbindung; beim teilweisen Verdunsten der Mutterlauge werden noch 1—3 g gewonnen. Die Krystalle werden vor der Pumpe abgesaugt, mit wenig starkem, dann mit schwächerem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie werden so nicht ganz farblos erhalten, sind aber für die Weiterverarbeitung rein genug: zur Analyse usw. wurden sie aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert und schmelzen dann bei 80—81°.

Abspaltung der Acetylgruppen als Acetamid. Die Verseifung der Acetylgruppen durch starkes Ammoniak kann zweckmäßig mit der Abspaltung der Blausäure durch ammoniakalisches Silberoxyd zu einer Operation verbunden werden. Man verfährt demgemäß folgendermaßen:

Aus 20 g Silbernitrat erhaltenes Silberoxyd wird in 200 ccm 30%igem Ammoniak gelöst und dazu eine Lösung von 40 g Pentaacetylgluconsäurenitril in 100 ccm Alkohol gegeben. Die Reaktion entbindet Wärme. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung von Silbercyanid in großen, flimmernden Krystallblättchen. Nach 2tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Reaktionsmasse im Wasserbade erhitzt und zugleich mit der Pumpe ein starker Luftstrom hindurchgesaugt, bis die Lösung konzentriert und der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dann wird mit etwas Wasser wieder verdünnt, von dem, zuletzt als dunklem Schlamm, abgeschiedenen Cyansilber abgesaugt, das Filtrat zur Abscheidung gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff und zur Entfärbung mit etwas Tierkohle behandelt und wieder filtriert. Die farblose Flüssigkeit kann in vacuo oder auf einem flachen großen Uhrglase auf dem Wasserbade eingedampft werden. Durch Anrühren mit käuflichem absoluten Alkohol werden 12,2 g der neuen Verbindung erhalten (entsprechend 47% der Theorie), der Rest läßt sich von dem bei dieser Reaktion in großer Menge entstehenden Acetamid nicht trennen.

Die Substanz bildet feine weiße Nädelchen vom Schmp. 187°, schmeckt deutlich süß, löst sich in etwa 25 Teilen heißem und 100 Teilen kaltem, 90%igem Alkohol, sehr leicht in Wasser, nicht in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Verbindung ist nicht die erwartete Pentose, sondern ein stickstoffhaltiges Derivat von der Formel $C_9H_{18}N_2O_6$.

Die Bildung einer Verbindung $C_9H_{18}N_2O_6$ unter den gegebenen Bedingungen kann kaum anders gedeutet werden als so, daß ein Molekül der durch Abbau entstandenen Pentose mit zwei Molkülen des gleichzeitig gebildeten Acetamids unter Wasserabspaltung zusammengetreten sind entsprechend der Gleichung:

$$CH_2(OH)[CH(OH)]_3 \cdot CHO + 2\,HNHC_2H_3O = H_2O + CH_2(OH)[CH(OH)]_3 \cdot CH(NHC_2H_3O)_2.$$

Reindarstellung der Pentose durch Spaltung der Acetamidverbindung. 10 g Substanz werden mit 50 ccm 6fach normaler Schwefelsäure 15 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wird 15mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt; in den Äther gehen dabei 95,75% der theoretisch erwarteten Menge an Essigsäure. Die schwefelsaure Lösung wird mit etwas Wasser verdünnt und allmählich und unter Umrühren mit etwa $^4/_5$ der auf Schwefelsäure berechneten Menge Barythydrat versetzt; um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen, wird dasselbe heiß, in der gerade erforderlichen Menge Wasser gelöst, zugegeben. Man läßt erkalten, gibt den Rest der auf Schwefelsäure berechneten Menge Barythydrat nebst einem kleinen Überschusse als kaltgesättigte Lösung hinzu und fällt den Barytüberschuß sofort durch Kohlensäure wieder aus. Die vom Niederschlage abfiltrierte Lösung ist frei von Baryt und Schwefelsäure und enthält außer Zucker und leicht entfernbarem Ammoncarbonat nur Spuren von Acetamid und essigsaurem Ammon. Zur Austreibung des Ammoncarbonates wird die Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit direkter Flamme zum lebhaften Sieden erhitzt. Sobald die alkalische Reaktion verschwunden ist, wird das Eindampfen in vacuo oder auf dem Wasserbade fortgesetzt. War die Lösung vorher durch etwas Tierkohle entfärbt, so wird auch ein fast völlig farbloser Sirup erhalten. Derselbe krystallisiert über Schwefelsäure in 1—2 Tagen, falls Krystalle von einer früheren Operation eingerührt werden, in wenigen Stunden. Die Ausbeute an Zucker beträgt 50—60% der Theorie auf angewandte Acetamidverbindung.

Der so gewonnene Zucker krystallisiert in langen farblosen glänzenden Prismen.

Auf demselben Wege ist Wohl von der Galaktose zur Lyxose[1]) und von der Arabinose zu einer Tetrose der l-Erythrose gelangt[2]).

Bald darauf hat Ruff dasselbe Ziel auf einfacherem Wege erreicht. Von der Glucose gelangte er über das leicht zugängliche gluconsaure Calcium (vgl. Abschnitt über Oxydation der Kohlenhydrate) durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von basischem Ferriacetat zur d-Arabinose[3]).

500 g gluconsaures Calcium werden in 1½ l Wasser heiß gelöst, auf ca. 35° abgekühlt, mit der 1½ Atomgewicht aktivem Sauerstoff entsprechenden Menge Wasserstoffsuperoxyd und 100 ccm basischer Ferriacetatlösung versetzt und bei derselben Temperatur einige Stunden digeriert. Nach ca. 6 Stunden ist die durch reichliche Kohlensäureentwicklung sich kundgebende Reaktion beendet und alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Von dem ausgeschiedenen Ferrihydroxyd und Calciumacetat filtriert man ab und dampft die leicht gelb gefärbte Lösung im Vakuum zum dicken Sirup ein. Dieser wird mit ca. 2 l 95%igem Alkohol tüchtig ausgeknetet, bis der Rückstand bröcklig wird; den letzteren bringt man in eine etwa 2 l haltende Flasche und schüttelt ihn mit 1 kg Bleischrot und 1 l Alkohol von 90% ca. 12 Stunden. Die ungelöst bleibenden Calciumsalze werden darauf aufs feinste zerrieben und geben auch die letzten Reste Arabinose an den Alkohol ab. Diesen filtriert man ab und vereinigt ihn mit den früheren Auszügen, die darauf zusammen mit Tierkohle zum Sieden erhitzt, unter Umschütteln abgekühlt, dann filtriert und auf etwa $^1/_4$ l eingeengt werden. Diese Lösung liefert, durch einige Krystalle d-Arabinose angeregt, sofort

[1]) A. Wohl, B. *30*, 3101 (1897). [2]) A. Wohl, B. *32*, 3666 (1899).
[3]) O. Ruff, B. *31*, 1573 (1898); *32*, 550 (1899).

75—85 g ziemlich reine d-Arabinose. Die von der Arabinoselösung getrennten Calciumsalze enthalten noch ziemlich viel unverändertes gluconsaures Calcium. Sie werden deshalb nochmals mit $^1/_4$ der erst angewandten Menge Wasserstoffsuperoxydlösung und der entsprechenden Menge Eisensalz verarbeitet. Die sofortige Anwendung von mehr Wasserstoffsuperoxyd empfiehlt sich nicht. Man erhält nochmals 20 g Arabinose und aus den gesammelten Mutterlaugen nochmals ca. 10 g, im ganzen also 100 g einer noch etwas Asche haltenden Substanz, die man durch einmaliges Umkrystallisieren aus 1 Teil Wasser unter Zusatz von Tierkohle rein gewinnt.

Auf demselben Wege gelangte Ruff[1]) z. B. vom arabonsauren Kalk zur d-Erythrose.

Die Phenylhydrazinverbindungen der Zucker.

Die Einführung des Phenylhydrazins in der Zuckerchemie durch Emil Fischer im Jahre 1884 bahnte die großen Fortschritte auf diesem Gebiete an. In der Tat hat dieses Reagens seine auch für die Zuckersynthese grundlegende Bedeutung bis auf den heutigen Tag beibehalten. Sein Anwendungsgebiet ist ein sehr breites und wo es versagte, ist es gelegentlich durch seine Derivate ersetzt worden. Das Phenylhydrazin dient vornehmlich zum Nachweis und zur Isolierung von Zuckern in Gestalt ihrer Hydrazone und Osazone, daneben zur Gewinnung der für manche Zwecke wichtigen Hydrazide der aus den Zuckern durch Oxydation gewinnbaren Säuren, wie auch zur Herstellung der Osone, die man aus den Osazonen durch Abspaltung der Phenylhydrazinreste gewinnt.

Hydrazone.

Die Vereinigung von Aldosen mit einem Molekül Phenylhydrazin zu den Hydrazonen erfolgt schon beim Stehen in der Kälte. Meist sind diese Verbindungen wasserlöslich und deshalb zur Isolierung von Zuckern ungeeignet. Die markanteste Ausnahme von dieser Regel macht das *Mannosephenylhydrazon*, dessen Gewinnung wir schon bei der Darstellung der Mannose beschrieben haben. Für die Abscheidung der *Arabinose* kann man nach dem Vorschlage von E. Fischer[2]) das p-Bromphenylhydrazin verwenden, das zu einem in kaltem Wasser schwer löslichen Hydrazon führt. Nach anderen Vorschlägen[3]) eignet sich hier noch besser das Diphenylhydrazin, bei dessen Gebrauch man z. B. 3 g des Zuckers und 3 g des Reagens mit so viel 96%igem Alkohol versetzt, wie zur Erlangung einer gleichmäßigen Mischung erforderlich ist und dann 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die am folgenden Tage ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisiert. Auch die Xylose läßt sich so aus ihrer wäßrigen Lösung ausscheiden. Daneben haben z. B. das Benzylphenylhydrazin und das p-Nitrophenylhydrazin derartige Anwendungen gefunden. Das geeignetste Reagens muß man sich im gegebenen Falle aussuchen. Einschiebend sei hier bemerkt, daß man für die Abscheidung reduzierender Disaccharide noch keine geeigneten Phenylhydrazinverbindungen gefunden hat, so sehr das auch aus vielen Gründen erwünscht wäre. Hier muß man sich mit der Isolierung der Osazone begnügen, aus denen man die Zucker nicht zurückgewinnen kann.

---

[1]) O. Ruff, B. *32*, 3672 (1899).

[2]) E. Fischer und Piloty, B. *24*, 4214 (1891).

[3]) Neuberg, B. *33*, 2254 (1900). Münter und Tollens, B. *37*, 312 (1904). Tollens und Mauerbrecher. B. *38*. 500 (1905).

Osazone.

Diese Verbindungen sind für die Abscheidung der Zucker insofern wichtiger als die Hydrazone, als sie aus Monosacchariden auch aus verdünnten oder unreinen Lösungen vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und ihres ausgezeichneten Krystallisationsvermögens meist gut gewinnbar sind. Bekanntlich entstehen sie bei Anwendung eines Überschusses von Phenylhydrazin und nur in der Wärme. Bei den Aldosen wird die der Aldehydgruppe benachbarte sekundäre Alkoholgruppe zum Carbonyl oxydiert, das dann seinerseits mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin in Reaktion tritt, bei den Ketosen erfolgt dasselbe am ersten Kohlenstoffatom. Die Folge dabon ist, daß z. B. Glucose und Fructose dasselbe Osazon geben; dieses wird auch aus der Mannose gebildet, da der Unterschied im Aufbau der drei Zucker durch das Verschwinden der Verschiedenheiten an den ersten beiden C-Atomen aufgehoben wird. Demnach gestattet die Osazonreaktion nur ein begrenztes Unterscheidungsvermögen. Der Kürze wegen stellen wir am Ende dieses Abschnittes verschiedene Daten über die Phenylhydrazinverbindungen der Zucker in einer Tabelle zusammen, aus der auch die Einzelheiten über die Zugehörigkeit der wichtigsten Zucker zu den ihnen entsprechenden Osazonen zu entnehmen sind. Auch substituierte Phenylhydrazine, wie das p-Bromphenylhydrazin geben Osazone, die aber keine besondere Bedeutung erlangt haben.

Zur **Darstellung der Osazone** verfährt man immer auf demselben Wege: man erhitzt z. B. 1 g Traubenzucker mit einer klaren Lösung von 2 g Phenylhydrazin und 2 g Essigsäure (50%ige) in 20 ccm Wasser im Wasserbade. Die Abscheidung von feinen gelben Nadeln beginnt dann in 10—15 Minuten. Der Sicherheit wegen pflegt man zur Vollendung der Reaktion 1—1½ Stunden zu erhitzen, was besonders dann notwendig erscheint, wenn es sich um die Gewinnung von Osazonen aus unreinen Zuckerlösungen handelt. In diesem Falle scheiden sie sich bisweilen ölig ab; dann sind sie häufig auch dunkel gefärbt. Tritt nach dem Abkühlen Erstarren ein, so tut man gut daran, die Osazone zuerst im Mörser mit Benzol zu verreiben; in diesem Lösungsmittel sind sie so gut wie unlöslich, während die Verunreinigungen gut aufgenommen werden. Nach dem Trocknen krystallisiert man dann aus wäßrigem Alkohol um.

Die für die Identifizierung gerade hier wichtige Schmelzpunktbestimmung ist an die Einhaltung konstanter Bedingungen gebunden, da die Osazone unter Zersetzung schmelzen und die Höhe des gefundenen Schmelzpunktes von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt. E. Fischer[1]) schreibt deshalb vor, daß die Temperatursteigerung des Bades um 1° nur 2—3 Sekunden dauern soll. Dann beginnt das Schmelzen z. B. beim Glucosazon bei 205° (korr. 208°) und vollendet sich auch bei dieser Temperatur, wenn man mit dem Erhitzen aufhört.

Besonders geeignet zur Identifizierung der Osazone ist ihr optisches Drehungsvermögen. Man reinigt sie zu dieser Prüfung, indem man sie aus pyridenhaltigem Wasser umkrystallisiert, wobei man sie hellgelb gewinnt; zur Bestimmung der Drehung löst man dann nach Neuberg[2]) 0,2 g Substanz in 6 ccm Alkohol und 4 ccm Pyridin und benutzt ein Dezimeterrohr zur Polarisation gegen Auerlicht. Die wichtigsten Drehungswerte sind gleichfalls in der folgenden Tabelle enthalten.

---

[1]) E. Fischer, B. *41*, 73 (1908).
[2]) C. Neuberg, B. *32*, 3384 (1899).

Da sich das flüssige Phenylhydrazin in Berührung mit der Luft leicht unter Dunkelfärbung zersetzt, wendet man häufig das krystallinische salzsaure Salz an. Die Handelsware ist am besten durch Auskochen mit Alkohol von den dunkelfärbenden Verunreinigungen zu befreien. Von salzsaurem Phenylhydrazin braucht man auf 1 Teil Zucker etwa 2 Teile und fügt dazu 3 Teile essigsaures Natrium, da die Salzsäure zersetzend auf die Osazone einwirkt.

Osone.

Auf dieser Zersetzung der Osazone durch Salzsäure beruhte die ursprüngliche Methode von Fischer[1]), sie unter Abspaltung von zwei Phenylhydrazinresten in die Osone umzuwandeln. Diese Körper enthalten die Gruppe $COH \cdot CO$, die leicht wieder mit Phenylhydrazin in Reaktion treten kann; sie selbst sind bisher nicht in krystallinischem Zustand gewonnen worden. Ihre Bedeutung beruht auf der Tatsache, daß sie dieselben Fermentspaltungen wie die Zucker erleiden und daß sie durch Natriumamalgam zu den ihnen zugehörigen Ketosen reduziert werden. So kann man also von der Aldose zur Ketose, z. B. von der Glucose zur Fructose gelangen.

Zur Zerlegung der Osazone bedient man sich jetzt des Benzaldehyds[2]), wobei man ganz in der Weise arbeitet, wie wir das bei der Gewinnung der Mannose aus ihrem Hydrazon beschrieben haben. Für die Spaltung substituierter Phenylhydrazone und schwer löslicher Osazone eignet sich auch der Formaldehyd[3]).

Phenylhydrazide[4]).

Die Phenylhydrazide der Oxysäuren der Zuckergruppe bilden sich verhältnismäßig leicht, wenn man nicht zu verdünnte, etwa 10%ige Lösung der Säure oder des Lactons mit einem mäßigen Überschuß von Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50%iger Essigsäure versetzt und ½—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Zuweilen erfolgt die Ausscheidung des Hydrazids schon in der Wärme, gewöhnlich erscheint dasselbe erst beim Erkalten.

Die Phenylhydrazide sind gewöhnlich leicht analysenrein zu erhalten. Dagegen eignen sie sich wenig zu Unterscheidungen der zahlreichen Isomeren, da sie zu ähnlich sind. Man regeneriert die Säure aus dem Hydrazid, indem man es mit der 30fachen Menge einer Barytlösung, welche 100 g kryst. Barythydrat im Liter enthält, ½ Stunde kocht, wobei klare Lösung erfolgt, vorausgesetzt, daß das Barytsalz in Wasser löslich ist. Aus der erkalteten Flüssigkeit wird das Phenylhydrazin durch wiederholtes Ausäthern entfernt, dann die Lösung samt dem manchmal entstehenden Niederschlage zum Sieden erhitzt und der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt. Die filtrierte Flüssigkeit hinterläßt beim Verdampfen die freie Säure resp. das Lacton und kann zur Bereitung aller Salze benutzt werden.

---

[1]) E. Fischer, B. *22*, 87 (1889).
[2]) Herzfeld, B. *28*, 442 (1895).
[3]) Ruff und Ollendorff, B. *32*, 3234 (1899).
[4]) E. Fischer und Passmore, B. *22*, 2728 (1889).

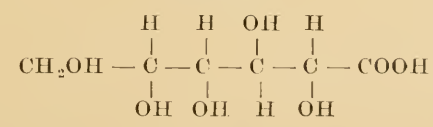
Phenylhydrazinverbindungen.

Hydrazone	Schmp.	Osazone		Schmp.	Drehung nach Neuberg
Mannosephenylhydrazon	195°	Glucose, Mannose, Fructose	Phenyl-glucosazon	204°	−1.19°
Arabinose-p-Bromphenylhydrazon	165°	Galactose	„	193°	+0.48°
		Sorbose	„	164°	−0.15°
Arabinose-Diphenylhydrazon	204°	Arabinose, Xylose	„	159—160°	−0.15°
		Rhodeose, Fucose	„	177—178°	

Oxydationsprodukte.

Bei der milden Oxydation werden die Monosaccharide naturgemäß zuerst an der Aldehydgruppe angegriffen, die dabei in die Carboxylgruppe übergeführt wird: man gewinnt auf diese Weise eine Reihe von Säuren, wie die Gluconsäure, die Mannonsäure, die Galactonsäure usw. aus den entsprechenden Zuckern. Zuerst wandte man als Oxydationsmittel Chlor an[1]), während jetzt das bequemer abzumessende Brom Verwendung findet. Nach neuesten Untersuchungen eignet sich auch hierfür die verdünnte Salpetersäure[2]). Die Säuren gehen schon in der Kälte in ihre Lactone über, die relativ schwer zur Krystallisation zu bringen sind. Deshalb gewinnt man sie in Gestalt von Salzen oder Phenylhydraziden. Für die Abscheidung der Gluconsäure eignet sich das gut krystallisierende Kalksalz, das, wie wir gesehen haben, gleich weiter verarbeitet werden kann, wenn man nach der Methode von Ruff (vgl. S. 187) zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zuckern gelangen will. Zu seiner Darstellung arbeitet man folgendermaßen[3]):

Gluconsäure.



50 g amerikanischer Traubenzucker werden in 300 g Wasser gelöst und in einer Stöpselflasche mit 100 g Brom versetzt. Die Mischung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur (20—25°) unter häufigem Umschütteln, bis alles Brom gelöst ist, 3 Tage stehen.

Jetzt wird die Lösung in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren rasch gekocht, bis das Brom verschwunden ist (Abzug!). Man hüte sich vor Überhitzung der Schalenränder, weil dann Schwärzung des Inhaltes eintritt. Die Lösung wird nun zur Beseitigung des Bromwasserstoffs auf etwa 500 ccm verdünnt und in einer geräumigen Schale bei gewöhnlicher Temperatur mit aufgeschlämmtem Bleiweiß nahezu neutralisiert, auf der Pumpe filtriert und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen.

Um das gelöste Blei zu entfernen, wird die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt, und die abermals filtrierte Lösung durch ½stündiges Kochen mit gefälltem Calciumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat wird erst über freiem Feuer, später auf dem Wasserbade auf etwa 120 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit einer Probe krystallisiertem, gluconsauren Kalk versetzt. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation. Nach 24 Stunden wird die Masse auf der Pumpe filtriert, mit kaltem

[1]) Hlasiwetz und Habermann. A. *144*, 123 (1870).
[2]) Kiliani, B. *54*, 456 (1921); *55*, 75 (1922).
[3]) E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 79.

Wasser ausgewaschen, dann in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle entfärbt und zur Krystallisation hingestellt. Das Salz scheidet sich jetzt in farblosen, blumenkohlähnlichen Aggregaten ab.

Nach 24 Stunden wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute etwa 30 g.

Für die Abscheidung der Galaktonsäure eignet sich ebenfalls das Kalksalz[1]) oder das Phenylhydrazid[2]), für die Mannonsäure besser das letztere[3]). Die Einzelheiten über die Abscheidung der sonstigen aus den Monosacchariden durch Bromoxydation gewinnbaren Säuren, auch der der Pentosen, müssen im Original nachgelesen werden. Hier sei nur noch eine sehr bequeme Methode zur Gewinnung der Gluconsäure in Gestalt ihres Quecksilberoxydulsalzes erwähnt[4]), die darin besteht, daß man den Zucker in wäßriger Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd kocht: dann krystallisiert aus der filtrierten Lösung das Salz, aus dem man die Säure durch Schwefelwasserstoff in Freiheit setzen kann. Jedoch scheint die Methode von beschränkter Anwendungsmöglichkeit zu sein. Nach eigenen Versuchen versagt sie bei Disacchariden, die nicht oxydiert werden.

Von großer Bedeutung für die Zuckersynthese war seinerzeit[5]) die gegenseitige Umwandlung der Gluconsäure in die Mannonsäure. Beim Behandeln dieser Säuren mit Chinolin oder Pyridin in der Hitze stellt sich zwischen ihnen ein Gleichgewichtszustand ein, der das gewünschte Produkt zu isolieren gestattet.

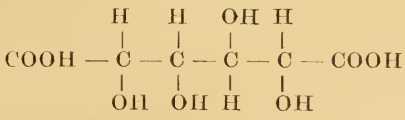
Zur **Verwandlung der Gluconsäure in die Mannonsäure** wird reiner gluconsaurer Kalk genau mit Oxalsäure zerlegt und die wäßrige Lösung der Gluconsäure zum Sirup verdampft. Dieses Produkt, ein Gemisch von Gluconsäure und ihrem Lacton, welches aber noch so viel Wasser enthält, um das letztere in die Säure zurückzuverwandeln, wird mit der doppelten Menge Chinolin im Ölbade erhitzt, so daß nach dem Verdampfen des überschüssigen Wassers die Temperatur des Gemisches 40 Minuten auf 140° bleibt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkel, ohne daß eine erhebliche Zersetzung der darin enthaltenen Säuren eintritt. Zur Entfernung des Chinolins wird sie mit Wasser und überschüssigem Barythydrat versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Nachdem dann der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt ist, hinterläßt die mit Tierkohle entfärbte Lösung einen Sirup, der nach einigen Tagen zum Teil krystallinisch erstarrt. Die Krystalle, durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge befreit, liefern beim Waschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol reines d-Mannonsäurelacton. Zur besseren Abscheidung kann man in das Brucinsalz verwandeln. Man kocht die wäßrige Lösung des Sirup ½ Stunde auf 20 g angewandter Säure mit 60 g Brucin. Nach längerem Stehen scheidet sich in der Kälte unverbrauchtes Brucin ab; verdampft man dessen Filtrat dann bis zur beginnnden Krystallisation und gießt in die 25fache Menge kochenden absoluten Alkohol, so gewinnt man das Brucinsalz in guter Ausbeute. Eine derartige sterische Umlagerung kommt auch bei anderen z. B. zweibasischen Säuren in Frage. Bezüglich der Anwendung von Pyridin, wobei die Umwandlung noch etwas glatter verläuft, vergleiche unter Alloschleimsäure.

Bei stärkerer Oxydation werden die Monosaccharide, und natürlich auch die vorgenannten Säuren, zu Dicarbonsäuren oxydiert, indem die endständige Hydroxylgruppe in die zweite Carboxylgruppe umgewandelt wird. Man gewinnt so aus dem Traubenzucker und der Gluconsäure die Zuckersäure, aus der Mannose und der Mannonsäure die Mannozuckersäure, aus

[1]) Schnelle und Tollens, A. *271*, 81 (1892).
[2]) E. Fischer und Passmore, B. *22*, 2728 (1889).
[3]) E. Fischer und Hirschberger, B. *22*, 3218 (1889).
[4]) Heffter, B. *22*, 1049 (1889). [5]) E. Fischer, B. *23*, 899 (1890).

der Galaktose, oder direkt aus dem Milchzucker, die Schleimsäure: alles stereoisomere Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_8$. Da sie bequem zu erhalten sind, haben sie bei der Aufklärung der Konfiguration der Zucker eine große Rolle gespielt. Der Nachweis der Zuckersäure kann in Naturprodukten als Beweis für das Vorhandensein von Glucose dienen, da kein bisher bekannt gewordener natürlicher Zucker außer Glucose bei der Oxydation Zuckersäure gibt. Man kann die Säuren in Gestalt ihrer Salze oder auch als solche krystallinisch gewinnen. Für die Abscheidung der Zuckersäure eignet sich vorzüglich ihr schwer lösliches charakteristisches Kalisalz, das man folgendermaßen gewinnt[1]):

Zuckersäure.



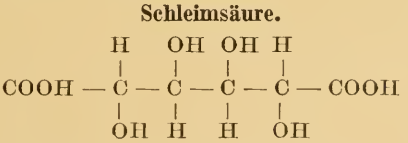
50 g wasserfreier Traubenzucker werden mit 350 g Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt und unter fortwährendem Umrühren zum Sirup verdampft. Den letzteren löst man in wenig Wasser und verdampft abermals. Das Erhitzen wird jedenfalls unterbrochen, wenn die Masse beginnt, sich braun zu färben.

Man löst nun in etwa 150 g Wasser und neutralisiert mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat, fügt dann 25 ccm Essigsäure von 50% zu und dampft auf etwa 80 ccm ein. Beim längeren Stehen in der Kälte und öfteren Reiben krystallisiert das saure zuckersaure Kali. Dasselbe wird nach 12 Stunden auf der Pumpe filtriert, mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen, dann aus nicht zuviel heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert.

Das Salz muß ganz farblos sein und darf in verdünnter heißer Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak keine Reaktion auf Oxalsäure geben. Ausbeute etwa 15 g.

Die Schleimsäure gewinnt man als solche[2]):

Schleimsäure.



100 g Milchzucker werden mit 1200 g Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. in einer Porzellanschale, zuletzt unter Umrühren, auf etwa 200 ccm eingedampft, wobei die Masse durch Abscheidung der Schleimsäure ein dicklicher Brei wird. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtriert auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser. Um die Ausbeute an Rohprodukt, die ungefähr 36 g Trockensubstanz betragen soll, festzustellen, wägt man die feuchte Masse und trocknet einen aliquoten Teil, etwa 1 g bei 100°.

Zur völligen Reinigung wird die Schleimsäure in Natronlauge gelöst und durch Säure wieder abgeschieden. Dabei ist aber zu beachten, daß nur das neutrale Natriumsalz in Wasser leicht löslich ist, und daß auch seine Löslichkeit durch überschüssiges Alkali verringert wird. Man berechnet deshalb am besten die Menge der Natronlauge und wendet diese ungefähr in der Konzentration der normalen Lauge an. Auf obige Menge Rohprodukt braucht man ungefähr 335 ccm normale Natronlauge. Die Schleimsäure löst sich in dieser Flüssigkeit beim Umschütteln schon ohne Erwärmung. Ist die Lösung gelb, so wird sie durch Erwärmen mit Tierkohle entfärbt. Im anderen Falle versetzt man sie direkt mit so viel Salzsäure, daß das Natrium dadurch völlig gebunden wird.

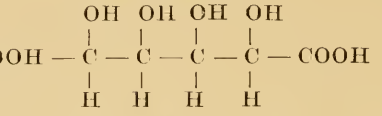
[1]) E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 80.
[2]) Ebenda 81.

Dazu sind ungefähr 67 ccm 5fach normaler Salzsäure erforderlich. Der Zusatz von Salzsäure soll nicht in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen, weil sonst ein Teil der Schleimsäure in das leichtlösliche Lacton übergeht. Nach dem Zusatz der Salzsäure erfolgt sehr bald die Krystallisation der Schleimsäure. Um sie zu vollenden, läßt man die Flüssigkeit etwa 1 Stunde bei niederer Temperatur am besten bei 0° stehen, saugt dann ab, wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt und trocknet bei 100°. Ausbeute 32 g.

Die Darstellung von d- und dl-Mannozuckersäure wurde von E. Fischer beschrieben[1]).

Auch bei den Dicarbonsäuren erfolgt durch Erhitzen mit tertiären Basen eine sterische Umlagerung. So gewann E. Fischer[2]) z. B. aus der Schleimsäure die Alloschleimsäure. Da sich die Schleimsäure in Chinolin nicht löst, verwendet man hier das Pyridin, wobei man, um die nötige Temperatursteigerung zu erzielen, im geschlossenen Gefäß arbeiten muß.

Alloschleimsäure.



100 g Schleimsäure werden in 1 l Wasser und 200 g käuflichem Pyridin gelöst und in verschlossenem Topf 3 Stunden auf 140° erhitzt. Man gewinnt eine braune Lösung, die man mit 220 g krystallinischem Barythydrat versetzt und ohne Rücksicht auf das Ausfallen eines Niederschlages so lange kocht, bis das Pyridin verschwunden ist. Nach dem Ausfallen des Baryts mit Schwefelsäure in der Hitze wird auf 300 ccm eingedampft, die auskrystallisierende unveränderte Schleimsäure abfiltriert und die auf 1 l aufgefüllte Mutterlauge mit 140 g Bleiacetat versetzt; hierbei fällt ein dichter, wenig gefärbter Niederschlag, der die Salze der Schleimsäure und Alloschleimsäure enthält. Man erwärmt dann noch 2 Stunden, filtriert, wäscht mit Wasser und zerlegt in wäßrige Suspension mit Schwefelwasserstoff. Aus dem eingedampften Filtrat des Schwefelbleies erhält man die Alloschleimsäure noch gemischt mit der schwer löslichen Schleimsäure, die man durch fraktionierte Krystallisation abscheidet. Die genauen Angaben über diese Trennung müssen aus dem Original entnommen werden.

Reduktionsprodukte.

Die Gewinnung eines Zuckers aus der zugehörigen Säure resp. deren Lacton haben wir schon bei der Darstellung der Glucoheptose aus Heptonsäurelacton beschrieben. Es handelt sich hier um eine allgemeine Methode, mit Hilfe deren man aus den Lactonen der sauerstoffreichen Oxysäuren zu dem Zucker gelangen kann[3]). Sie findet Anwendung nicht nur bei der Carbonsäure, die man durch Blausäureanlagerung aus den Zuckern gewonnen hat, sondern auch bei den durch die Bromoxydation der Zucker erhaltenen Säuren wie Gluconsäure, Galaktonsäure, Mannonsäure u. a.

Zur Verwandlung von Gluconsäure in Traubenzucker[4]) wird die wäßrige Lösung der Säure zunächst auf dem Wasserbade zum dicken Sirup eingedampft, um möglichst viel Säure in das Lacton zu verwandeln. Für die Reduktion wird der Sirup in 9 Teilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit bis zum Gefrieren abgekühlt, mit einer kleinen Menge Schwefelsäure versetzt und dann Natriumamalgam in kleinen Portionen zugegeben.

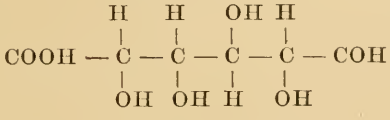
---

[1]) E. Fischer, B. *24*, 539 (1891). [2]) E. Fischer, B. *24*, 2136 (1891).
[3]) E. Fischer, B. *22*, 2204 (1889); *23*, 930 (1890).
[4]) E. Fischer, B. *23*, 799 (1890).

Beim Schütteln wird es rasch verbraucht und der Wassserstoff völlig fixiert. Durch häufigen Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure muß die Reaktion dauernd sauer gehalten werden. Nach Verbrauch der 8fachen Menge des Sirups an Natriumamalgam ist die Reduktion beendet. Zur Abscheidung des Zuckers wird die Lösung schwach alkalisch gemacht, filtriert, dann genau neutralisiert, bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfates verdampft und in viel heißen absoluten Alkohol eingegossen. Die ausfallenden Natronsalze müssen wieder in wenig Wasser gelöst und in derselben Weise behandelt werden, bis die Krystallmasse keinen Zucker mehr enthält. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösungen bleibt ein Sirup, welcher neben Traubenzucker nichtorganische Salze enthält. Die Trennung gelingt erst nach und nach durch Auskochen mit Alkohol, bis man am Ende auf wiederholten Zusatz kleiner Mengen absoluten Äthers bei längerem Stehen reinen, krystallisierten, wasserfreien Traubenzucker gewinnt.

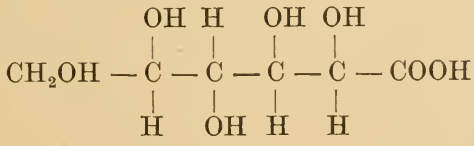
Auch die Dicarbonsäuren wie die Zuckersäure, die Schleimsäure u. a. lassen sich durch Natriumamalgam reduzieren. Es ist das ein Weg, um von der Zuckersäure zu der wichtigen Glucuronsäure zu gelangen, die als gepaartes Harnausscheidungsprodukt eine interessante physiologische Rolle spielt.

Glucuronsäure.

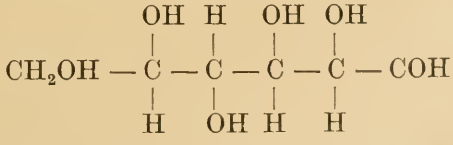


Ihre Synthese[1]) durch Reduktion der Zuckersäure gelingt in ganz derselben Weise, wie die des Traubenzuckers aus Gluconsäure. Auch hier tut man gut, die zu reduzierende Säure durch längeres Erhitzen (5—6 Stunden) auf dem Wasserbade vorerst möglichst ausgiebig in das Lacton zu verwandeln. Die Isolierung aus der alkoholischen Mutterlauge führt über das Barytsalz zum Bleisalz, um unveränderte Zuckersäure zu entfernen und dann zu einem Sirup der Gluconsäure, die schließlich in Gestalt des Lactons krystallisiert.

Durch Reduktion des Glucuronsäurelactons mit Natriumamalgam kann man bis zur d-Gulonsäure



gelangen[1]), wenn man nach Erreichung der Glucuronsäurestufe in schwach alkalischer Lösung weiter reduziert. Schließlich gelingt es durch die fernere Reduktion des Lactons dieser Säure, die d-Gulose



zu gewinnen. So wird auf diesen Umwegen durch Oxydation und Reduktion die Aldehydgruppe des Traubenzuckers mit der endständigen Hydroxylgruppe vertauscht)[1].

Auf analoge Weise kann die Schleimsäure in die dl-Galaktonsäure

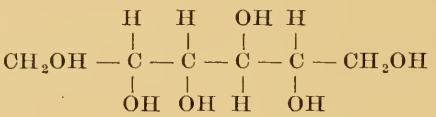
[1]) E. Fischer und Piloty, B. *24*, 521 (1891).

reduziert werden, aus der die dl-Galaktose und durch Gärung aus dieser die l-Galaktose, die Komponente der gewöhnlichen Galaktose, gewonnen werden kann.[1])

Zuckeralkohole.

Reduziert man die Zucker selbst auf dem geschilderten Wege, so kommt man zu den Zuckeralkoholen, d. h. Verbindung der Zuckerreihe, die an Stelle der Aldehydgruppe eine Alkoholgruppe enthalten. So entsteht z. B. der l-Arabit aus l-Arabinose[2]), der Xylit aus der Xylose[3]), der Rhamnit aus der Rhamnose[4]), der Mannit aus der Mannose[5]), der Dulcit aus der Galaktose[6]) usf. Als Beispiel einer derartigen Reduktion sei hier die Bildung des Sorbits aus Glucose beschrieben. Charakteristisch für die Zuckeralkohole ist ihre Vereinigung mit Benzaldehyd zu den Benzalverbindungen[7]) unter dem Einfluß starker Säuren, wie Salz- und Schwefelsäure. Trotz dieser gleichartigen Bildungsweise enthalten sie jedoch eine verschiedene Anzahl von Benzalgruppen, z. B. die Mannitverbindung drei, die aus Sorbit zwei und der ihnen nahe verwandte α-Glucoheptit nur eine; auch ihre Empfindlichkeit gegen verdünnte Säuren ist eine verschiedene.

d-Sorbit[8]).



50 g reine Glucose werden in einer Stöpselflasche von etwa 700 ccm Inhalt in 300 g Wasser gelöst und mit 100 g Natriumamalgam von 2½% fortdauernd bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis das Amalgam größtenteils verbraucht ist. Von 15 zu 15 Minuten neutralisiert man mit verdünnter Schwefelsäure, fügt dann Amalgam in Mengen von etwa 100 g zu und fährt mit dem Schütteln und Neutralisieren fort, bis fünf Tropfen der Lösung nur noch einen Tropfen Fehlingsche Lösung reduzieren.

Die Temperatur soll nicht über 25° steigen. Die Operation dauert 10—12 Stunden. Von gutem Amalgam sind 600—700 g nötig.

Jetzt wird die vom Quecksilber getrennte Lösung mit Schwefelsäure genau neutralisiert, auf dem Wasserbade auf etwa 120 ccm eingedampft und in 1 l heißen absoluten Alkohol eingegossen.

Das bis zum Sirup verdampfte Filtrat wird in 80 ccm 50%iger Schwefelsäure gelöst, mit 30 g Benzaldehyd versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Die Mischung bleibt unter öfterem Durchschütteln bzw. Rühren 24 Stunden stehen, wobei sie durch Abscheidung von Dibenzalsorbit zu einer teigartigen Masse gesteht.

Sie wird jetzt mit Wasser verdünnt, auf der Pumpe filtriert, erst mit kaltem Wasser, später zur Entfernung des Benzaldehyds mit Äther und dann nochmals mit Wasser sorgfältig gewaschen.

---

[1]) E. Fischer und Hertz, B. *25*, 1247 (1892).

[2]) Scheibler, B. *17*, 1732 (1884); Kiliani, B. *20*, 1233 (1887).

[3]) E. Fischer und Stahel, B. *24*, 538 (1891); Bertrand, Bl. [3], *5*, 556, 740 (1891).

[4]) E. Fischer und Tafel, B. *21*, 1658 (1888). E. Fischer und Piloty, B. *23*, 3102 (1890).

[5]) E. Fischer und Hirschberger, B. *21*, 1808 (1888).

[6]) E. Fischer und Hertz, B. *25*, 1247 (1892), 1261. Croßley, B. *25*, 2564 (1892). [7]) Vgl. Fischer, B. *27*, 1524 (1894).

[8]) E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 83.

Der Dibenzalsorbit wird nun mit der 5fachen Menge 5%iger Schwefelsäure etwa 40 Minuten am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten der Benzaldehyd durch mehrmaliges Ausäthern entfernt, dann aus der klaren Lösung die Schwefelsäure mit überschüssigem reinen Barythydrat gefällt, der Überschuß des Baryts mit Kohlensäure entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbade zum Sirup verdampft.

Rührt man den letzteren mit 90%igem Alkohol an und trägt einige Krystalle von Sorbit ein, so erstarrt die Masse nach einiger Zeit. Dieselbe wird filtriert, gewaschen und wieder in nicht zu viel heißem 90%igem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich der Sorbit beim längeren Stehen in farblosen zu Warzen oder Büscheln verwachsenen Nadeln ab.

Saccharinsäuren und Saccharine.

Zu den sich von den Monosacchariden ableitenden Säuren gehören auch die Saccharinsäuren, welche eine Carboxylgruppe enthalten, die aber andererseits nicht zu den Oxydationsprodukten gerechnet werden können, da sie an Stelle eines Hydroxyls nur ein Wasserstoffatom besitzen.

Die Saccharinsäuren werden aus Glykosen und zwar sowohl Aldosen wie Ketosen durch die Einwirkung von Kalk oder anderen Alkalien gebildet. Am ausführlichsten hat man sich mit ihrer Gewinnung aus Rohr- und Milchzucker beschäftigt und dabei die vier hauptsächlichsten Saccharinsäuren: die Saccharinsäure schlechthin, die Iso-, die Meta- und die Parasaccharinsäure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ resp. deren Saccharide genannt Lactone $C_6H_{10}O_5$ gewonnen. Mit ihnen allein und ihren Derivaten werden wir uns hier zu beschäftigen haben. Bezüglich der Ausdehnung des Begriffes Saccharide auf Produkte mit niederem Kohlenstoffgehalt sei auf Nef[1]) verwiesen. Bei der Entstehung der Saccharinsäuren muß man im Auge behalten, daß die Disaccharide durch den Kalk nach und nach in die Monosaccharide gespalten werden und daß diese unter dem Einfluß der Alkalien über eine gemeinsame Enolform ineinander übergehen, so weit sie, wie das bei der Glucose, der Mannose und der Fructose der Fall ist, vom dritten C-Atom an sterisch gleich gebaut sind[2]). Wandert nun nicht wie bei dieser Enolbildung das Wasserstoffatom vom zweiten Kohlenstoffatom an das erste $-CH(OH)-COH \rightarrow C(OH):CH\cdot OH$, sondern tritt das Hydroxyd diese Wanderung an,

$$-CH(OH)-COH \rightarrow -CH=CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

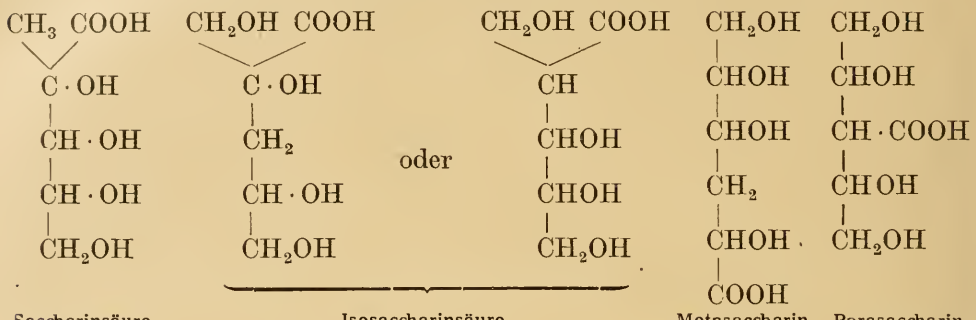
so entsteht unter Wasserabspaltung intermediär die Gruppe $-CH=CO$, die unter Wasseraufnahme in eine Säure $-CH_2-COOH$ übergeht. Auf diese Weise kann man sich die Bildung der Saccharinsäuren klar machen und auch Ideen entwickeln, wie solche mit verzweigter Kette zustande kommen können. Das hat Nef[1]) getan, der dabei die Zahl der möglichen Saccharinsäuren einschließlich des isomeren Komponenten auf 24 allein von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ errechnet hat. Wir sehen also, daß es sich hier um ein verwickeltes Gebiet handelt, dessen experimentelle Bearbeitung noch weit hinter der spekulativen zurücksteht.

Experimentell hat sich Kiliani auf diesem Gebiete die größten Ver-

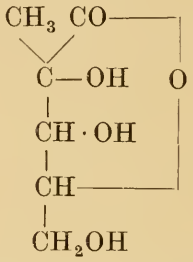
[1]) U. Nef, A. *357*, 214 (1907); *376*, 1 (1910).

[2]) Vgl. hierzu L. de Bruyn und van Ekenstein, B. *28*, 3078 (1895); Rec. *14*, 156, 203 (1895); *16*, 257 (1897).

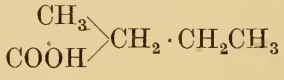
dienste erworben. Nicht nur die Darstellung, sondern auch die Festlegung der Konstitution der vier wichtigsten Saccharinsäuren ist ihm zu verdanken[1]). Die Formeln der Säuren sind die folgenden:



Die Saccharine sind als γ-Lactone aufzufassen, z. B. kommt dem gewöhnlichen Saccharin folgende Formel zu:



Die Aufklärung der Konstitution gründete sich vornehmlich auf die Reduktion mit Jod und Phosphor, wobei z. B. Saccharinsäure in Methylvalerolacton und Methylpropylessigsäure



überging. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine zweibasische Säure, die Saccharonsäure,

der ein Lacton, das Saccharon entspricht. Entsprechende Resultate wurden bei den isomeren Saccharinsäuren erzielt.

Darstellung von gewöhnlichem Saccharin. Man geht vom invertierten Rohrzucker (oder Traubenzucker) aus und löst 1 kg in 9 l Wasser, setzt 100 g Kalkhydrat und nach 14 Tagen noch 400 g zu. Dabei ist eine gut verschlossene, am besten mit Paraffin abgedichtete Stöpselflasche zu verwerten. Besonders am Anfang muß man häufig umschütteln, damit der Kalk in Lösung geht. Man läßt 2 Monate lang stehen, wobei die Masse nach und nach trübe wird und ein voluminöses schwer lösliches Calciumsalz ausfällt. Sobald dann die überstehende Flüssigkeit Fehlingsche Lösung

[1]) Kiliani, B. *15*, 701, 2954 (1882); A. *218*, 361 (1883); B. *16*, 2625 (1883); *18*, 631 (1885). Kiliani und Herold, B. *18*, 2516 (1885). Kiliani und Sanda, B. *26*, 1649 (1893). Kiliani und Loeffler, B. *37*, 1199 (1904). Kiliani und Herold, B. *38*, 2671 (1905). Kiliani und Loeffler, B. *38*, 2667 (1905). Kiliani, B. *41*, 165 (1908); *42*, 2605, 3904 (1909).

nur mehr schwach reduziert, fällt man den Kalk zuerst mit Kohlensäure und dann mit Oxalsäure und dickt die vom Kalk befreite Lösung zum Sirup ein, worauf nach Tagen oder Wochen das Saccharin auskrystallisiert. Ausbeute ca. 100 g, große rhombische Prismen vom Schmp. 160—161°, nicht süß und nicht gärfähig.

Die wäßrige Lösung wird langsam in der Kälte, rascher beim Kochen sauer und geht z. T. in die Saccharinsäure über; jedoch stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Säure und dem Lacton ein, anders natürlich beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden, wobei sich die saccharinsauren Salze bilden. Sie sind jedoch, ebenso wie das Phenylhydrazid, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Darstellung von Iso-, Meta- und Parasaccharin[1]). Eine Lösung von 1 Teil Milchzucker in 9 Teilen Wasser wird mit 0,2 Teilen Calciumoxyd (nach dem Ablöschen und Erkalten) versetzt und in verschlossener Flasche während zweier Tage häufig umgeschüttelt, wobei sich der Kalk (bis auf etwaige Beimengungen) völlig löst. Nach weiteren 24 Stunden gießt man die klare Lösung in einen Kolben, hängt diesen bis zum Rande seines Inhaltes in Wasser, bringt letzteres möglichst rasch zum Kochen und erhitzt so 10 Stunden lang. Hierbei entsteht ein voluminöser, dunkler Niederschlag, das abgesaugte dunkelrote Filtrat wird ohne Rücksicht auf die noch alkalische Reaktion direkt verdampft bis auf 3 Teile (bezogen auf Milchzucker), wobei in reichlicher Menge relativ derb krystallisiertes Calcium-Isosaccharinat abgeschieden wird: 1 kg Milchzucker liefert 213 g, wovon 199 g Isosaccharinat, der Rest Calciumcarbonat ist. Das aus dem Kalksalz abgeschiedene **Isosaccharin** zeigt den Schmp. 92°.

Die Mutterlaugen zersetzt man quantitativ mit Oxalsäure, verdampft zum dicken Sirup; dieser wird nun mit dem 4fachen Volumen einer Mischung von 1 Teil absolutem Alkohol und 4 Teilen chlorcalciumgetrockneten Äther einmal extrahiert (zur Entfernung von Milchsäure und anderen Stoffen) und nun der ungelöst bleibende Teil des Sirups in wäßriger Lösung (ca. 1 : 10) durch 2stündiges Kochen (im geräumigen Kolben) mit Bariumcarbonat ins Bariumsalz verwandelt; diese Bariumsalzlösungen verdampft man bis zum Gewicht des verarbeiteten Milchzuckers, sättigt sie im Becherglase mit Alkohol (der Krystallbrei wird so dick, daß er aus einem Kolben nicht herausginge) und impft mit Barium-Meta- oder Parasaccharinat. Solches kann man sich leicht verschaffen. Von dem in Alkoholäther 1 : 4 ungelöst gebliebenen Sirup wird eine größere Probe (ca. 50 g) mit absolutem Alkoholäther 1 : 1 ausgeschüttelt, der Extrakt ist relativ reich an Metasaccharin (so daß es in 24 Stunden direkt auskrystallisiert) und liefert ohne Schwierigkeit das gewünschte Bariumsalz. Dann läßt man den Hauptteil im Becherglase nach dem Impfen unter Schutz gegen Verdunstung stehen und erhält schon nach 4 Tagen 141 g Bariumsalz aus 1 kg Milchzucker.

Die Trennung in Meta- und Parasaccharin gelingt auf folgende Weise, wobei zu beachten ist, daß das Bariumsulfat mit den Bariumsaccharinaten in ganz auffälliger Weise kolloidale Lösungen bildet. Man arbeitet deshalb nach folgender Vorschrift[2]). Man löst das abgewogene Salzgemenge in einer Schale in 4 Teilen heißen Wassers und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade $^3/_4$ der berechneten Menge Schwefelsäure (1 : 5) auf einmal, den Rest aber vorsichtig tropfenweise unter beständigem Umrühren zu, bis plötzlich ein Zusammenfallen und Niedersinken des Bariumsulfates erfolgt, was in dem Moment geschieht, wo das Bariumsulfat gerade gefällt ist. Nach völligem Absitzen wird dekantiert, der Niederschlag auf 3—4fachem Filter gewaschen und die Lösung zum dünnen Sirup eingedampft, aus dem der Hauptteil des **Metasaccharins** durch Eiskühlung befördert, auskrystallisiert und den Schmp. 142° zeigt.

Das **Parasaccharin** gewinnt man, indem man aus der dick sirupösen Mutterlauge durch Vermischen mit $^1/_2$ Volumen absolutem Alkohol den Rest des Metasaccharins zur Krystallisation bringt[3]), jedoch gelingt das nicht mit absoluter Vollkommenheit[4]). Nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure kann dann aber das Parasaccharin selbst zur Krystallisation gelangen. Viel leichter ist das mit 4 Mol. Wasser krystallisierende, bei 87° schmelzende Bariumsalz der Parasaccharinsäure zu gewinnen.

[1]) Kiliani, B. *47*, 3903 (1909).
[2]) Kiliani und Loeffler, B. *37*, 1199 (1904).
[3]) Kiliani und Naegell. B. *35*, 3529 (1902).
[4]) Kiliani, B. *41*, 120 (1908).

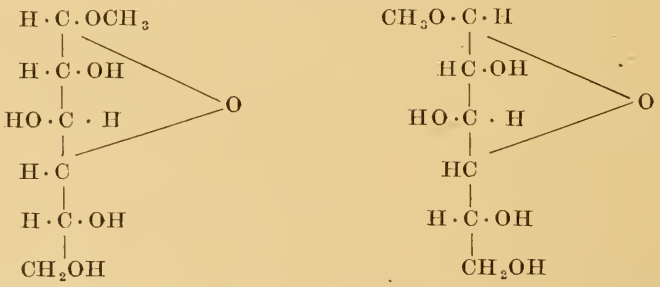
Durch Oxydation des metasaccharinsauren Bariums mit Wasserstoffsuperoxyd wurde nach der Methode von Ruff eine Metasaccharopentose $C_5H_{10}O_4(CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2COH)$ gewonnen[1])[2]), mit der die aus parasaccharin-saurem Barium gewonnene Pentose später identisch befunden wurde.

Glucoside der Alkohole.

Unter dem Einfluß starker Salzsäure lassen sich die Zucker mit den Alkoholen leicht zu Glucosiden vereinigen[3]). Man gewinnt so zwei stereoisomere Produkte, die man als α- und β-Glucoside bezeichnet. Es handelt sich hier um Körper von großer theoretischer Wichtigkeit, denn es konnte gezeigt werden[4]), daß sie sich gegenüber Fermenten prinzipiell verschieden verhalten. Durch das älteste glucosidspaltende Ferment, das Emulsin, werden die β-Glucoside, durch die im wäßrigen Auszug der Bierhefe enthaltene Maltase die α-Glucoside in die Komponenten gespalten. Wir werden später sehen, daß diese Fermente gewissermaßen als Gruppenreagenzien für α- und β-Glucoside gelten können, unter die wir auch die Disaccharide und die höher molekularen Zucker einordnen.

Als wichtigste Vertreter dieser Körperklasse beschreiben wir die Darstellung der beiden isomeren Methylglucoside; nach einer verbesserten Methode gewinnt man sie und andere Glucoside der Alkohole, wie z. B. die beiden optischen isomeren Methylmannoside[5]) geeigneter mit sehr verdünnter, z. B. ¼%iger Salzsäure auf folgendem Wege:

α- und β- Methylglucosid.



1 Teil wasserfreier, feingepulverter Traubenzucker wird in 4 Teilen käuflichem, acetonfreiem Methylalkohol, welcher über Calciumoxyd getrocknet ist und 0,25% gasförmige Salzsäure enthält, durch Kochen am Rückflußkühler gelöst. Diese Operation dauert ½—1 Stunde. Die schwach gelbe Lösung, welche den größten Teil des Zuckers in Form der als Glucosedimethylacetal angesehenen Verbindung enthält, wird im geschlossenen Rohr oder bei größeren Mengen im Autoklaven 50 Stunden lang im Wasserbade erhitzt und dann auf ⅓ ihres Volumens eingedampft. Beim längeren Stehen oder rascher auf Zusatz einiger Krystalle fällt das α-Methylglucosid in farblosen, kleinen Nadeln aus, und die Menge beträgt nach 12 Stunden etwa 45% des angewandten Zuckers. Die Mutterlauge enthält noch weitere Mengen der α-Verbindung und daneben

[1]) Kiliani und Loeffler, B. *37*, 1199 (1904).
[2]) Kiliani und Naegell, B. *35*, 3529 (1902).
[3]) E. Fischer, B. *26*, 2400 (1893). E. Fischer und Beensch, B. *27*, 2478 (1894). [4]) E. Fischer, II. *26*, 60 (1898).
[5]) E. Fischer und Beensch, B. *29*, 2927 (1896).

viel β-Glucosid. Handelt es sich nur um die Gewinnung der ersteren, so versetzt man die Mutterlauge nochmals mit 2½ Teilen des obigen salzsäurehaltigen Methylalkohols, erhitzt wieder 40 Stunden auf 100° und konzentriert die Lösung von neuem. Beim längeren Stehen fällt dann abermals so viel α-Methylglucosid aus, daß die Gesamtausbeute auf 75—80% des angewandten Zuckers steigt, und durch Wiederholung der Operation läßt sich dieselbe noch steigern, da immer von neuem α-Methylglucosid aus den anderen Produkten entsteht. Zur Reinigung des Rohproduktes genügt einmaliges Umkrystallisieren aus 18 Teilen heißem Äthylalkohol. Durch langsames Verdunsten der wäßrigen Lösung erhält man dasselbe in prachtvollen, scharf ausgebildeten und mehrere Zentimeter langen Krystallen.

Diese Bereitung des α-Methylglucosids ist so einfach, daß dasselbe von allen künstlichen Derivaten des Traubenzuckers am leichtesten zugänglich ist.

An Stelle des Traubenzuckers kann man zu seiner Bereitung auch die Stärke verwenden. Beim 15stündigen Kochen mit der 10fachen Menge Methylalkohol, welcher 1% Salzsäure enthielt, wurde dieselbe fast vollkommen gelöst und die wie oben behandelte Flüssigkeit gab eine große Ausbeute an α-Methylglucosid.

Will man das **β-Methylglucosid** gleichzeitig bereiten, so verdampft man die erste Mutterlauge zum Sirup und läßt mehrere Wochen krystallisieren, oder man versetzt dieselbe bis zur Trübung mit Äther und überläßt sie bei niederer Temperatur 3—8 Tage der Krystallisation. Die von dem Sirup durch Absaugen und Pressen oder durch Zentrifugieren getrennte Krystallmasse ist stets ein Gemisch von α- und β-Glucosid, welche man schon an der Krystallform unterscheiden kann. Zur Trennung derselben krystallisiert man in Fraktionen zuerst aus absolutem und dann aus 80%igem Alkohol. Dabei ist es nötig, die einzelnen Krystallisationen polarimetrisch auf den Gehalt an den beiden Isomeren zu prüfen. Die Menge des reinen β-Methylglucosids, welches man durch systematisches Krystallisieren gewinnt, beträgt ungefähr 10% des angewandten Zuckers[1]).

Auf demselben Wege gelangt man zu den Äthylglucosiden und zahlreichen anderen Derivaten. Bezüglich eines dritten, des γ-Methylglucosids, vgl. Fischer[2]).

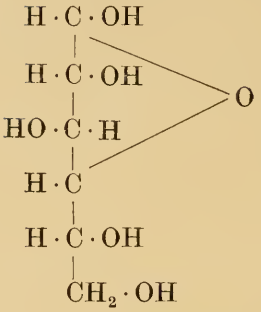
α- und β-Glucose.

Nach der heutigen Auffassung entsprechen dem α- und β-Methylglucosid die später aufgefundene α- und β-Glucose[3]) vom spezifischen Drehungsvermögen +110° und +19°, während die aus ihnen durch Mutarotation in wäßriger Lösung entstehende Glucose von der spezifischen Drehung +52,5°, die Tanret zuerst als eine dritte Modifikation angesprochen hat[3]), das Gemisch dieser beiden sterischen Isomeren darstellt, das sich in wäßriger Lösung nach und nach und auf Zusatz von Ammoniak bald einstellt. Als Beweis für diese Auffassung nennen wir die Beobachtung von Armstrong[4]), daß durch fermentative Hydrolyse aus dem α-Methylglucid eine Lösung von Glucose erhalten wird, deren Drehungsvermögen durch Ammoniakzusatz zurückgeht, während beim β-Methylglucosid das umgekehrte der Fall ist. Auf einen weiteren Beweis kommen wir bei der Behandlung der schon vorher bekannten Modifikationen der Pentaacetylprodukte des Traubenzuckers zurück.

---

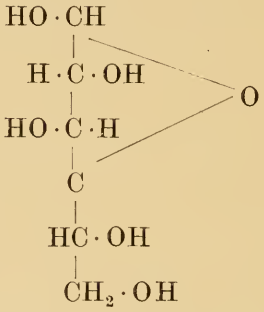
[1]) E. Fischer, B. *28*, 1151 (1895).
[2]) E. Fischer, B. *47*, 1890 (1914).
[3]) Tanret, Bl. [3], *13*, 728 (1895); *15*. 359 (1896).
[4]) Armstrong, Soc. *83*, 1305 (1903).

α-Glucose.



Die α-Glucose stellt diejenige Modifikation dar, welche erhalten wird, wenn Traubenzucker aus übersättigter Lösung in der Kälte auskrystallisiert. So gewinnt man das Hydrat, aus Lösungen in 70%igem Alkohol dagegen die wasserfreie Form.

β-Glucose.



Diese Modifikation wurde von Tanret[1]) durch Krystallisation bei hoher Temperatur von über 98° aus Wasser gewonnen. Bequemer stellt man sie nach der Vorschrift von Behrens[2]) folgendermaßen dar:

Darstellung von β-Glucose. 12 g reine Glucose werden in 30 g trockenem Pyridin in der Siedehitze gelöst und nach völliger Lösung noch 10 Minuten gekocht. Die Lösung wird 32 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann noch ca. 14 Stunden stehen gelassen; worauf die Krystalle abgesaugt, mit etwas Pyridin, dann mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Es handelt sich hier offenbar um ein mit Pyridin krystallisierendes Produkt, das den Geruch nach Pyridin erst nach mehrtägigem Trocknen bei Zimmertemperatur verliert, wobei Verwitterung eintritt. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 148—150°, also um etwa 2° höher als der der α-Glucose.

Auch andere Zucker und Zuckeralkohole zeigen derartige Modifikationen, die aber bisher weit weniger untersucht sind.

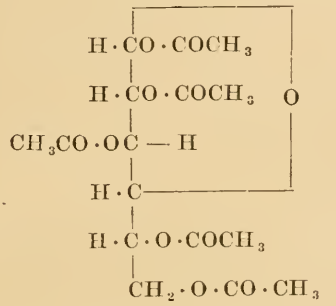
Acetyl- und Bromacetylderivate.

Von den Verbindungen der Zucker mit organischen Säuren sind die wichtigsten die Acetylderivate und unter ihnen wieder die der völligen Acetylierung. Am genauesten untersucht und am häufigsten für synthetische Zwecke verwandt wird die Pentaacetyl-Glucose; auch von dieser Körperklasse exi-

[1]) Tanret, Bl. [3], *13*, 728 (1895); *15*, 359 (1896).
[2]) Behrens, A. *353*, 106 (1907).

stieren immer zwei Modifkationen, die schon lange bekannt sind[1]). Ihre Zugehörigkeit zur α- und β-Glucose wurde erst in neuester Zeit erkannt. Je nach der Art des Katalysators entsteht die eine oder die andere Modifikation, diejenige, welche man jetzt am besten als α-Glucose-Pentaacetat bezeichnet beim Acetylieren mit Chlorzink[2]), die β-Glucosepentaacetat zu benennende mit entwässertem Natriumacetat[3]).

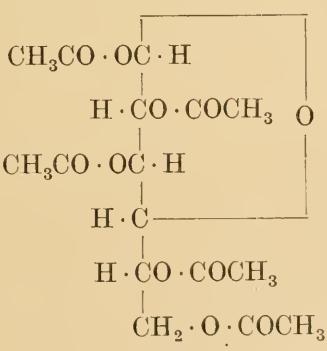
α-Glucosepentaacetat.



Aus α-Glucose selbst kann es bequem nach der Acetylierungsmethode von Behrens[4]) mit Pyridin und Essigsäureanhydrid erhalten werden. Es werden z. B. 1,8 g reine Glucose in 10 g Pyridin, das über Kaliumhydroxyd destilliert war, und 7 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden bei 0° digeriert. Dann wird in Wasser eingegossen, worauf die abgeschiedenen Krystalle nach einiger Zeit abfiltriert und aus heißem absoluten Alkohol umkrystallisiert werden. Erhalten werden 1,3 g vom Schmelzpunkt 110—111°.

Oder man gewinnt es auch durch Acetylieren mit Acetylchlorid. Dazu werden z. B. 10 g Glucose und 50 g Acetylchlorid zusammen 8 Stunden stehen gelassen, dann in Chloroform gelöst, mit Soda durchgeschüttelt, das Chloroform abgedunstet und der Rückstand mit Äther überschichtet[3]). Weiße Nadeln. Schmp. 112—113°.

β-Glucosepentaacetat.



Das β-Produkt kann mit Hilfe der Pyridin-Methode aus β-Glucose genau so wie das α-Produkt aus α-Glucose gewonnen werden.

---

[1]) Franchimont, B. *12*, 1940 (1879); Rec. *12*, 310 (1893). Herzfeld, A. *220*, 219 (1883).

[2]) Erwig und Königs, B. *22*, 1464, 2207 (1889).

[3]) Königs u. Knorr, B. *34*, 174 (1901).

[4]) Behrens, A. *331*, 362 (1904).

[5]) E. Fischer, B. *49*, 584 (1916).

Meist jedoch erhält man es aus Glucose durch Acetylieren mit Natriumacetat. E. Fischer[1]) beschreibt seine Darstellung und daran anschließend die des für die Synthese wichtigsten Vertreters dieser Körperklasse der Aceto-Bromglucose, auf die wir zurückkommen, folgendermaßen.

Aceto-bromglucose. Als Rohmaterial dient am bequemsten die β-Pentaacetylglucose. Für ihre Gewinnung[1]) werden 200 g fein gepulverter, krystallisierter, wasserfreier Traubenzucker mit 100 g wasserfreiem fein zerriebenem Natriumacetat gemischt und in einem Kolben von 3 l mit 1000 g Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade unter häufigem Schütteln erhitzt, so daß nach etwa 30 Minuten eine klare Lösung entstanden ist. Man erwärmt noch weitere 2 Stunden auf dem Dampfbade und gießt dann die Flüssigkeit in dünnem Strahl unter Rühren in 4 l Eiswasser. Die hierbei ausfallende Krystallmasse wird möglichst sorgfältig zerstampft, nach einigen Stunden abgesaugt, von neuem mit Wasser verrieben und noch mehrere Stunden aufbewahrt, bis das Essigsäureanhydrid fast völlig zerstört ist. Schließlich wird wieder abgesaugt, scharf gepreßt und einmal aus etwa 1 l heißem 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene farblose Präparat schmilzt zwar noch etwas zu niedrig, ist aber für die weitere Verarbeitung genügend rein. Ausbeute 320 g oder 74% der Theorie.

Zur Umwandlung in Acetobromglucose werden 150 g trockne feingepulverte Pentaacetylglucose mit 300 g der käuflichen Eisessig-Bromwasserstofflösung, die bei 0° gesättigt ist, übergossen, durch kräftiges Schütteln gelöst und 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man verdünnt dann mit 600 ccm Chloroform und gießt unter Rühren in 2 l Eiswasser. Die Chloroformschicht wird abgehoben, die wäßrige Lösung nochmals mit 150 ccm Chloroform ausgezogen und die vereinigte Chloroformlösung mit 1 l Wasser gewaschen.

Nachdem die abermals abgehobene Chloroformlösung durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium bis zur völligen Klärung getrocknet ist, wird sie unter vermindertem Druck stark eingeengt. Versetzt man diese konzentrierte Lösung allmählich mit Petroläther, so scheidet sich die Acetobromglucose in langen Nadeln ab. Sie wird scharf abgesaugt und mit 75 ccm Amylalkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst rasch gelöst. Beim raschen Erkalten krystallisieren jetzt ganz farblose Nadeln. Sie werden nach dem Abkühlen in Eis scharf abgesaugt, dann sorgfältig mit Petroläther angeschwemmt, wieder scharf abgesaugt und über Natronkalk im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Ausbeute 120 g oder 76% der Theorie.

Bequem dürfte auch die neueste Vorschrift zur Darstellung von Acetobromglucose aus Stärke sein.[2])

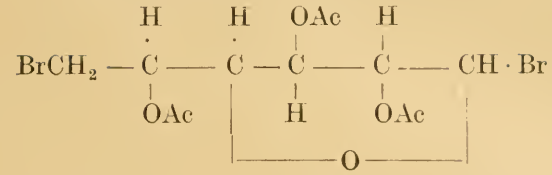
Auch die Halogenacetylprodukte der Glucose, von denen die zuerst entdeckten Chlorprodukte jetzt für synthetische Zwecke durch die Bromprodukte verdrängt worden sind, kommen in je zwei Modifikationen vor[3]). Wir lassen es jedoch bei der Beschreibung der Darstellung der wichtigsten Acetobromglucose bewenden, und kommen auf ihren Gebrauch für synthetische Zwecke noch mehrfach zurück.

Die Acetylprodukte anderer Monosaccharide entsprechen im allgemeinen denen des Traubenzuckers. Man wird sie nach den gemachten Angaben und Vergleich mit der Orginalliteratur herstellen können. Die teilweise Acetylierung der Zucker hat bisher nur in der Tetraacetylglucose zu einem einheitlichen, krystallinischen Körper geführt; er wurde aus Acetobromglucose durch Schütteln in ätherischer Lösung mit Silbercarbonat unter Zusatz geringer Menge von Wasser erhalten[4]).

---

[1]) Königs und Knorr, B. *34*, 974 (1901).
[2]) Bergmann und Beck, B. *54*, 1575 (1921).
[3]) Vgl. E. Fischer und Armstrong, B. *34*, 2885 (1901).
[4]) E. Fischer und Delbrück, B. *42*, 2776 (1909).

β-Acetodibromglucose[1]).



Durch weitere Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff auf Acetobromglucose entsteht die Acetodibromglucose, welche eine wichtiges Ausgangsprodukt für die Anhydroglucose und die erste synthetische Methylpentose, die d-Isorhamnose, darstellt.

Darstellung von Acetodibromglucose. Man gewinnt die Acetodibromglucose[2]), wenn man 10 g der β-Pentaacetylglucose mit 10—15 ccm flüssigem Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr zusammenbringt und die nach 1½ Stunden entstehende klare Lösung 8 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Bromwasserstoffsäure wird aus Brom und rotem Phosphor bereitet, durch Überleiten über roten Phosphor vom Brom befreit und mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Pentaacetylglucose wird in ein Einschmelzrohr von widerstandsfähigem Glase eingefüllt und der obere Teil des Rohres vor der Gebläselampe stark verengt, damit das spätere Abschmelzen erleichtert wird. Zu beachten ist, daß der Wasserdampf der Gebläseflamme nicht in das Rohr eintreten darf. Nachdem das Rohr in flüssige Luft eingestellt ist, leitet man durch den engen Hals mit Hilfe eines langen und nicht zu engen Capillarrohres einen ziemlich starken Strom von Bromwasserstoff. Wenn die Capillare zu eng ist oder zu tief herabgeht, so verstopft sie sich leicht durch Gefrieren des Gases. Wenn man aber dafür sorgt, daß zunächst nur der untere Teil des Rohres von flüssiger Luft umgeben ist, so läßt sich die Menge der Bromwasserstoffsäure ziemlich genau schätzen.

Nach 8 Tagen wird das Rohr geöffnet, wozu man es zuerst in ein weites leeres Reagensglas und dieses in flüssige Luft einführt. Auf diese Weise vermeidet man das Springen, da das äußere Rohr als Schutzmantel wirkt. Es wird dann bei gewöhnlicher Temperatur frei hingestellt, wobei es sich durch die äußere Luft so allmählich erwärmt, daß die Verdunstung des Bromwasserstoffs unter ruhigem Kochen stattfindet. Es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher mit Äther gewaschen und über Ätzkali getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt etwa 8 g. Das aus warmem Essigäther umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 176,5° korr.

Nach neuen Vorschlägen kann man die Acetodibromglucose auch durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Triacetyllävoglucosan gewinnen)[3].

Teilweise Acylierung der Zucker und mehrwertigen Alkohole.

Während die teilweise Acetylierung dieser Körper noch ungenügend durchgeführt ist, gelang es Emil Fischer, eine beträchtliche Anzahl einheitlicher, krystallinischer Acylierungsprodukte verschiedener aromatischer Säuren, wie der Benzoesäure, der p-Brombenzoesäure, der Salicylsäure und Anissäure von verschiedenen Alkoholen, wie Mannit, Dulcit, Erythit vornehmlich aber von der Glucose darzustellen[4]). Wir wollen uns auf die Behandlung der Benzoylprodukte der Glucose, von denen eine ganze Reihe von der Monobenzoylglucose bis zur Pentabenzoylglucose gewonnen werden konnte, beschränken. Damit ist jedoch

[1]) E. Fischer und Zach, B. *45*, 3763 (1912).

[2]) E. Fischer und Armstrong, B. *35*, 833 (1902).

[3]) Karrer und Smirnoff, H. c. a. *5*, 124 (1921).

[4]) E. Fischer, B. *48*, 266 (1915). E. Fischer und Rund, B. *49*, 88 (1916). E. Fischer u. Bergmann, B. *49*, 289 (1916). E. Fischer u. Noth, B. *51*, 321 (1918).

die Möglichkeit der Isomerien keineswegs erschöpft, da von dieser Körperklasse, wie E. Fischer errechnet hat[1]), allein 31 strukturisomere Formen und unter Berücksichtigung der Stereoisomerie der diesen Körpern zugrunde liegenden α- und β-Glucose die doppelte Anzahl der Isomeren in Betracht zu ziehen ist. Beachtenswert ist der Hinweis auf das Vorkommen derartiger Körper in der Natur, welcher durch die Identifizierung des von Griebel[2]) entdeckten Vaccinins aus Preißelbeeren mit der Monobenzoylglucose schon akut geworden ist. Wir erwähnen das besonders, weil die zu beschreibenden Methoden geeignet sind, die Suche nach derartigen Naturprodukten zu erleichtern.

Die teilweise Acylierung gelingt mit Hilfe der schon früher von E. Fischer[3]) untersuchten Acetonverbindungen der Zucker, die man nach neuerer Vorschrift[4]) am besten auf folgende Weise darstellt.

Diaceton-glucose $C_6H_8O_6(C_3H_6)_2$. Fein gepulverte und gesiebte β-Glucose, die nach der Vorschrift von Behrend[5]) leicht zu erhalten ist, wird mit der 20fachen Menge trocknem Aceton, das 1% Salzsäure enthält, 36 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Hauptmenge geht schon während der ersten 24 Stunden in Lösung. Ein kleiner Rest, der aus α-Glucose zu bestehen scheint, ist auch zum Schluß ungelöst. Ohne diesen zu filtrieren, neutralisiert man die Lösung sofort durch Schütteln mit gefälltem Bleicarbonat. Das Filtrat gibt mit Silbernitrat in der Kälte keine sofortige Fällung, enthält aber etwas gebundenes Chlor, das beim Erwärmen ionisiert wird und deshalb beim Eindampfen der Flüssigkeit eine teilweise Zersetzung der Diaceton-glucose bewirkt. Um dies zu verhindern, versetzt man die filtrierte Flüssigkeit mit etwas Silbercarbonat und verdampft dann unter vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 50° steigen soll. Dabei wird das Silbersalz durch teilweise Reduktion geschwärzt.

Der Rückstand wird mit der 15—20fachen Menge hochsiedendem Ligroin (110 bis 120°) auf dem Wasserbade ausgelaugt. Aus dem heißen Filtrat fällt zuerst ein geringer flockiger Niederschlag, dann kommen die langen Nadeln der Diacetonglucose, die stern- oder knollenförmig vereinigt sind. Um die Krystallisation zu vervollständigen, kühlt man zuletzt auf 0°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin beträgt die Ausbeute, die etwas schwankt, mindestens 75% von der angewandten Glucose oder 50% der Theorie. Der Schmp. liegt bei 110—111° korr., wobei einige Grade vorher Sinterung eintritt.

Monoaceton-glucose $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)$. 50 g Diaceton-glucose, deren Reinigung durch Fällen mit Alkali hier überflüssig ist, werden in 800 ccm Wasser, die 0,4 g Salzsäure enthalten, unter Schütteln bei 50° gelöst und dann 1½—2 Stunden bei 50° gehalten, bis das Drehungsvermögen der Flüssigkeit im 1 dm Rohr von —0,8° bis —0,2° zurückgegangen ist.

Man schüttelt nun mit Silbercarbonat, bis alle Salzsäure entfernt ist, verdampft die Lösung unter vermindertem Druck aus einem Bade, das nicht über 50° erhitzt ist, zur Trockne und laugt mit kochendem Essigäther aus. Die von der geringen Menge dunkler Silberverbindungen abfiltrierte Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen durch die Ausscheidung mikroskopischer, äußerst feiner, verfilzter Nädelchen. Die fast gelatinöse Masse wird abgenutscht und gepreßt. Ausbeute etwa 80% der angewandten Diacetonglucose. Das nochmals aus Essigäther umkrystallisierte Präparat ist für die Darstellung der meisten Derivate genügend rein. Zur völligen Reinigung wird es 3—4mal aus Essigäther umkrystallisiert. Schmp. 161—162,5° (korr.).

---

[1]) E. Fischer, B. *51*, 322 (1918).

[2]) Griebel, Z. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel. *19*, 241 (1910).

[3]) E. Fischer, B. *28*, 1145, 2496 (1895).

[4]) E. Fischer und Ch. Rund, B. *49*, 93 (1916). Vgl. auch Purdie und Scott, S. *103*, 569 (1913). [5]) Behrend, A. *353*, 106 (1907).

Die Pentaacylglucosen können ohne Umwege durch Benzoylieren der α- und β-Glucose in Gegenwart von Chloroform und Chinolin gewonnen werden[1]). Die Tribenzoylglucose, die durch eine krystallinische Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff gekennzeichnet ist, wird durch Benzoylierung der Monoacetonglucose[2]) erhalten, die Monobenzoylglucose entsteht aus der Monobenzoyl-diaceton-glucose durch Abspaltung der beiden Acetonreste[3]), die Tetrabenzoyl-glucose entsteht aus der Benzobrom-d-glucose[4]) ähnlich wie die Tetraacetylglucose aus Acetobromglucose durch Behandeln mit Silbercarbonat[3]), während für die Bereitung der Dibenzoylglucose ein Umweg nötig ist. Diacetonglucose wird zunächst in das Acetylderivat umgewandelt, darauf durch Abspaltung eines Acetonrestes die krystallisierte Monoacetyl-monoaceton-glucose bereitet. Diese nimmt bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin leicht zwei Benzoylgruppen auf. Die so entstehende Acetyl-dibenzoyl-aceton-glucose verliert nun bei partieller Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren nicht allein den Acetonrest, sondern auch das Acetyl und verwandelt sich in Dibenzoylglucose. Hier wird zur Synthese eines teilweise acylierten Zuckers also ein besonderer Kunstgriff benutzt, der auf der leichteren Loslösung des Acetyls gegenüber den festerhaftenden Benzoylgruppen[5]) beruht.

Wir begnügen uns mit zwei Beispielen dieser Synthesen: der Darstellung der Tribenzoyl- und der Monobenzoylglucose, von denen die eine von der Mono- die andere von der Diaceton-glucose ausgeht.

Tribenzoyl-aceton-glucose $C_6H_7O_6(C_3H_6)(CO \cdot C_6H_5)_3$. Fügt man 5 g gepulverte Monoaceton-glucose zu einem Gemisch von 11,2 g Benzoylchlorid (3,5 Mol.) und 11 g trocknem Chinolin (3,75 Mol.), so lösen sie sich unter ziemlich starker Erwärmung und bald darauf beginnt die Abscheidung von Chinolin-hydrochlorid. Man erhitzt dann noch 7 Stunden auf etwa 65° und behandelt nach dem Erkalten die feste, z. T. gelbrote Masse mit etwa 50 ccm Wasser und 75 ccm Äther, wobei völlige Lösung eintritt. Aus dem Äther fällt öfters beim bloßen Stehen ein großer Teil der Substanz in hübschen Krystallen aus, deren Menge durch Zusatz von Petroläther noch vermehrt werden kann. Tritt diese Krystallisation nicht ein, so verfährt man folgendermaßen: Nachdem die abgetrennte wäßrige Schicht noch zweimal ausgeäthert ist, werden die vereinigten ätherischen Auszüge zur völligen Entfernung des Chinolins mit sehr verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und mit etwas Wasser gewaschen. Riecht die ätherische Lösung jetzt noch nach Benzoylchlorid, so wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung hinterläßt dann beim Verdampfen unter vermindertem Druck ein zähes gelbes Öl. Man löst in etwa 200 ccm kochendem Ligroin (Sdp. 90°), wobei eine geringe Menge eines bräunlichen Öles zurückbleibt. Beim Erkalten fällt in der Regel zunächst etwas Öl, und dann beginnt die Krystallisation von feinen farblosen Nadeln, die vielfach zu Knollen verwachsen sind. Die Krystalle lassen sich leicht von dem ölig bleibenden Anteil trennen. Manchmal erstarrt hinterher das Öl auch noch krystallinisch, im anderen Falle wird es wieder gelöst. Die Ausbeute schwankt etwas, sie betrug im besten Falle, bei Verarbeitung der Mutterlaugen: 10 g oder 82,5% der Theorie. Die Substanz schmilzt bei 119—120° (korr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur zum größten Teil. Sie ist in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich, in Wasser nur äußerst schwer löslich. Die Lösung in stark verdünntem Alkohol reduziert die Fehlingsche Lösung nicht.

---

[1]) E. Fischer und Freudenberg, B. *45*, 2725 (1912).
[2]) E. Fischer und Rund, B. *49*, 99 (1916).
[3]) E. Fischer und Noth, B. *51*, 321 (1918).
[4]) E. Fischer und Helferich, A. *383*, 88 (1911).
[5]) E. Fischer und Noth, B. *51*, 321 (1918).

Tribenzoyl-glucose $C_6H_9O_6(CO \cdot C_6H_5)_3$. Löst man 3 g Tribenzoyl-aceton-glucose in 36 ccm warmem Eisessig und gibt nach dem Abkühlen allmählich 18 ccm konzentrierte wäßrige Salzsäure (D = 1,19) zu, so scheidet sich zwar anfangs ein farbloses Öl ab, das aber beim Umschütteln jedesmal wieder in Lösung geht. Die von der kleinen Menge eines festen Körpers abfiltrierte Flüssigkeit bleibt ½ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, wird dann mit ziemlich viel Eis und Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mehrmals ausgeäthert. Um die ätherische Lösung von Säuren zu befreien, wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, dann noch mit etwas Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand ist ein farbloses, in der Kälte fest werdendes Öl, das in kaltem Wasser und Petroläther recht schwer, in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther sehr leicht löslich ist und nur einen schwachen, wenig charakteristischen Geschmack hat. Es wird mit warmem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, beim Abkühlen trübt sich die Lösung, und es bilden sich bald in reichlicher Menge Nadeln oder Prismen. Sie sind eine Verbindung der Tribenzoylglucose mit Tetrachlorkohlenstoff. Die Krystalle haben keinen scharfen Schmp. Im Capillarrohr sintern sie stark von 65° an und schäumen über 80° auf; das hängt mit der Abspaltung des Tetrachlorkohlenstoffs zusammen. Dieser entweicht zum größten Teil im Hochvakuum bei 76—100°.

Zur Darstellung der Monobenzoylglucose geht man von der Benzoyl-diaceton-glucose aus.

Benzoyl-diaceton-glucose $C_6H_7O_6 \cdot (C_3H_6)_2C_7H_5O$. Für ihre Darstellung werden 10 g Diaceton-glucose mit 5,7 g Chinolin und 5,5 g Benzoylchlorid im verschlossenen Gefäß bei 50—55° aufbewahrt. Allmählich scheidet sich Chinolin-Hydrochlorid ab, und schließlich wird die ganze Masse fest. Nach 2½—3 Tagen wird mit Wasser und Äther bis zur Lösung geschüttelt, dann die ätherische Schicht durch sukzessives Waschen mit 2%iger Schwefelsäure, 2%iger Kaliumcarbonatlösung und Wasser gereinigt, schließlich filtriert und unter geringem Druck verdampft. Löst man den zähflüssigen Rückstand in wenig Aceton und läßt diese Lösung langsam im Exsiccator verdunsten, so entsteht eine schwach gelbe, größtenteils krystalline Masse. Zur Reinigung löst man in etwa 70 ccm heißem Ligroin (Sdp. 90°), wobei eine kleine Menge (0,5—1 g) eines gelblichen Pulvers zurückbleibt. Die Lösung wird mit etwas Tierkohle gekocht, filtriert, auf etwa $^1/_5$ ihres Volumens eingeengt, abgekühlt und geimpft, wobei bald Krystallisation erfolgt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute an fast reinem Produkt 12,6 g oder 90% der Theorie.

Bei der Darstellung der Benzoyl-diaceton-glucose kann an Stelle des Chinolins auch Pyridin verwendet werden. Die Substanz schmilzt nach Sintern von 60° ab bei 63—64° (korr.). Sie destilliert im Hochvakuum unzersetzt. Auch bei gewöhnlichem Druck kann sie in kleiner Menge destilliert werden.

Monobenzoyl-glucose $C_6H_{11}O_6 \cdot C_7H_5O$. Man löst 15 g Benzoyl-diaceton-glucose bei 70° in 150 ccm 50%iger Essigsäure und fügt 150 ccm n-Schwefelsäure und 75 ccm Wasser von derselben Temperatur zu. Dabei scheidet sich ein Öl aus. Bewahrt man jetzt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 4 Stunden bei 70° auf, so geht das Öl größtenteils wieder in Lösung, und die Flüssigkeit reduziert zum Schluß sehr stark die Fehlingsche Lösung. Sie wird nach dem Abkühlen mit reinem Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert, und der schlammige Rückstand sorgfältig mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird unter geringem Druck zur Trockne verdampft und mit viel Aceton ausgelaugt, wobei das Bariumacetat zurückbleibt. Beim Verdunsten des Acetons hinterbleibt gewöhnlich eine amorphe Masse. Man erhält daraus zuerst Krystalle durch Lösen in heißem Essigäther und Verdunsten im Exsiccator, wobei sich lange, weiße Strähnen bilden, die zum größeren Teil aus dem krystallisierten Hydrat der Benzoyl-glucose bestehen, aber auch etwas amorphe, wasserfreie Substanz enthalten. Bequemer zur Reinigung ist die Krystallisation aus Aceton, wobei man das krystallisierte Hydrat erhält. Dasselbe scheidet sich manchmal direkt in derben, glänzenden Krystallen ab, wenn man die eben erwähnte acetonische Lösung des Rohproduktes auf ungefähr 15 ccm einengt und längere Zeit stehen läßt. Rascher erfolgt die Krystallisation natürlich beim Impfen. Zur Reinigung der Krystalle löst man in etwa der 10fachen

Menge warmem Aceton und läßt nach dem Impfen bei Zimmertemperatur stehen. Die Ausbeute an umkrystallisiertem Hydrat betrug bei gut geleiteter Operation die Hälfte der angewandten Diacetonverbindung oder 60% der Theorie.

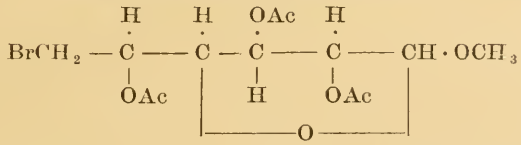
Das Hydrat hat keinen konstanten Schmp., es beginnt gegen 95° zu sintern und schmilzt gegen 104—106° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich gegen 120° aufbläht und bei höherer Temperatur langsam bräunt.

Auf die Vereinigung der Glucose mit den Phenolcarbonsäuren, die über die carbomethoxylierten Chloride der Säuren gelingt und die besonders für die Gallussäure als Ausgangspunkt zur Tanninsynthese große Bedeutung hat, kann hier nur hingewiesen werden[1]).

Anhydro-glucose (Isorhamnose).

Der weitere Weg zur Anhydroglucose führt über das Triacetyl-methyl-glucid-bromhydrin und das Anhydromethylglucosid.

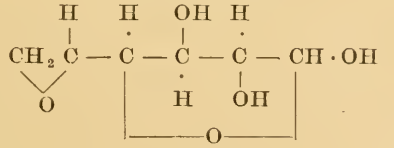
Triacetylmethylglucosid-bromhydrin[2]).



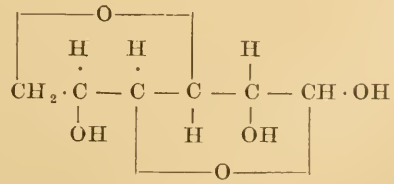
5 g Acetodibromglucose werden mit 50 ccm Methylalkohol und 3 g Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis eine filtrierte Probe mit Silbernitrat in gelinder Wärme kein Bromsilber mehr gibt. Die filtrierte Flüssigkeit wird eingedampft und der krystallisierte Rückstand aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4.2 g vom Schmp. 126—127° korr.

Anhydromethylglucosid[3]) $C_6H_9O_5 \cdot CH_3$. 10 g reines Triacetylmethyl-glucosid-bromhydrin werden in 150 ccm eines Gemisches von gleichen Raumteilen Wasser und Alkohol heiß gelöst und nach Zugabe von 50 g reinem Bariumhydroxyd [$Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$] 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die gelb gefärbte und getrübte Lösung wird mit etwas Tierkohle aufgekocht, filtriert, unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Essigäther 4—5mal ausgekocht. Beim Verdampfen der vereinigten Auszüge unter vermindertem Druck bleibt ein schwach gelb gefärbter Syrup, der in einem Claisen-Kolben aus dem Ölbade unter 0,2—0,3 mm Druck destilliert wird. Wenn die Temperatur 160—165° beträgt, geht das Anhydrid als farbloser, dicker Sirup über. Unter günstigen Bedingungen gelingt es durch Kochen mit Wasser ein krystallinisches Hydrat zu erhalten.

Anhydro-glucose.



oder



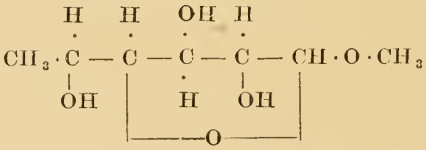
[1]) Vgl. z. B. Fischer und Freudenberg, B. *45*, 926 (1912).
[2]) E. Fischer und Armstrong, B. *35*, 833 (1902).
[3]) E. Fischer und Zach, B. *45*, 456 (1912).

Die Hydrolyse des Glucosids muß mit sehr verdünnten Säuren ausgeführt werden, da der Zucker gegen stärkere Säuren sehr empfindlich ist. Deshalb wird Anhydromethylglucosid mit der 7fachen Menge 4,5%iger Schwefelsäure 1 Stunde auf 100° erhitzt, dann die schwach gelb gefärbte Lösung in der Kälte durch Bariumcarbonat von der Schwefelsäure befreit, mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert und unter geringem Druck eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird zunächst mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Essigäther aufgenommen, wobei noch eine geringe Menge Bariumsalze zurückbleibt. Versetzt man das Filtrat zur bleibenden Trübung mit Petroläther, so krystallisieren allmählich feine, lange Nadeln, die vielfach bis 1 cm lang werden. Durch Wiederholung dieser Operation gelingt es, die Substanz fast aschefrei zu bekommen. Sie schmilzt nach geringem Sintern bei 118° korr.

Man kann ein Phenylhydrazon und ein Phenylosazon der Anhydroglucose gewinnen und sie auf dem üblichen Wege in den entsprechenden Alkohol, den Anhydrosorbit und die Anhydrogluconsäure umwandeln[1]).

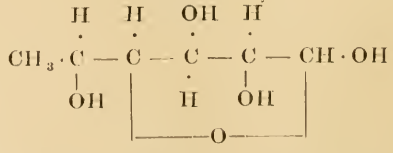
Die **Synthese** der **d-Isorhamnose**[2]) erfolgt durch die **Reduktion von Triacetylmethylglucosid-bromhydrin** über das β-Methyl-d-isorhamnosid. Zur Reduktion werden 10 g in 100 ccm Essigsäure von 50% in der Wärme gelöst. Unter stetem Umschütteln und Erhitzen auf dem Wasserbade gibt man dann in kleinen Portionen im Laufe von ¾ Stunden ungefähr 25 g Zinkstaub zu. Die Flüssigkeit ist zum Schluß schwach gelb gefärbt, wenn man das Umschütteln nicht versäumt. Zum Schluß überzeugt man sich, daß die Abspaltung des Broms beendet ist, indem man eine Probe der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat fällt und das Filtrat einige Zeit kocht, wobei es kein Bromsilber mehr abscheiden darf. Die gesamte Lösung wird nun filtriert und bei 10—15 mm Druck stark eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und abermals in gleicher Weise eingedampft, um die Essigsäure möglichst zu entfernen. Behandelt man nun den Rückstand mit kaltem Wasser, so gehen die Zinksalze in Lösung und das Reaktionsprodukt, Triacetyl-methyl-d-isorhamnosid, bleibt als krystallinische Masse zurück. Es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen. Die Ausbeute beträgt für gewöhnlich 4,5 g. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Ligroin (Sdp. 90—100°) genügt zur völligen Reinigung. Die Substanz sintert bei 94° und schmilzt bei 100° korr. vollständig.

β-Methyl-d-isorhamnosid.



10 g der vorhergehenden Acetylverbindung werden mit einer Lösung von 30 g reinem krystallisiertem Barythydrat in 500 ccm Wasser etwa 2 Stunden bis zur völligen Lösung auf der Maschine geschüttelt und über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man fällt das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure und verdampft die filtrierte Lösung unter stark vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation. Versetzt man jetzt mit Alkohol, so fällt der größte Teil der Bariumsalze aus, während das Isorhamnosid in Lösung geht. Es bleibt beim Verdampfen des Alkohols krystallinisch zurück, enthält aber noch einige Prozent Barium. Für die Darstellung der Isorhamnose ist dieses Produkt direkt brauchbar.

d-Isorhamnose.

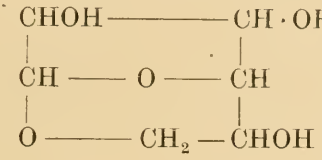


[1]) E. Fischer und Zach, B. *45*, 2068 (1912).
[2]) E. Fischer und Zach, B. *45*, 3761 (1912).

Zur Hydrolyse werden 3 g mit 30 ccm 50%iger Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Säure durch Bariumcarbonat entfernt, das Filtrat unter geringem Druck eingedampft und der Rückstand mehrfach mit Alkohol abgedampft, um das Wasser möglichst zu entfernen. Der Zucker bildet zuerst einen Sirup, der aber beim Stehen in offenen Gefäßen zum Teil krystallisiert. Man löst die ganze Masse durch Kochen am Rückflußkühler in Essigäther, 140—150 ccm je 1 g Sirup, und erhält 60% der Theorie an Krystallen, die sich an den Gefäßwandungen in festhaftenden Krusten absetzen. Schmp. 139—140° korr.

Weitere Anhydrozucker (Lävoglucosan und Glucosan).

Durch Destillation von Cellulose und Stärke unter vermindertem Druck ist es Pictet und Sarasin[1]) gelungen, einen schön krystallisierenden Anhydrozucker darzustellen, dem eine 1,6 Sauerstoffbrücke zuzuerteilen ist[2]). Es kommt ihm somit die folgende Konstitution zu:



Lävoglucosan.

Der Körper wurde mit dem früher von Tanret beschriebenen Lävoglucosan identisch befunden und erhielt dementsprechend denselben Namen. Wir wissen jetzt, daß diese Anhydroglucose ein Derivat der β-Glucose ist[3]).

Darstellung von Lävoglucosan. Zur Darstellung des Lävoglucosans destilliert man Cellulose in Gestalt gereinigter Watte oder Stärke aus einem Kolben von schwer schmelzbarem Jenaglas. Am geeignetsten ist wohl Stärke, die man vorher mit Wasser zu einer Paste anreibt, da das staubige Material sonst zu leicht in die Vorlage mitgerissen wird. Man legt zwei Flaschen vor: die erste taucht in Wasser von 50°, die zweite in Eiswasser. Dann erhitzt man bei einem Druck von 12—15 mm, den man am besten durch Verwendung von zwei Wasserstrahlpumpen aufrecht erhält, im Sand- oder Luftbade. Die Destillation beginnt bei 210° und geht bis 300°. Bei Verwendung von 120 g Stärke in einem 2-l-Kolben dauert sie etwa 1 Stunde.

Zur Reinigung löst man den in der ersten Vorlage befindlichen Sirup nach unseren Erfahrungen am besten mit absolutem Alkohol auf, da so etwa mit gerissene Stärke bequem abfiltriert werden kann. Man gewinnt dann schneller als direkt aus dem Sirup Krystalle, wenn man in einer Kältemischung kühlt. Nach dem Waschen mit wenig eiskaltem Alkohol ist das Lävoglucosan verhältnismäßig rein: man erreicht so auch die von Pictet angegebene Höchstausbeute von 30—35% der Stärke. Nach dem Umkrystallisieren mit wenig Tierkohle gewinnt man das Produkt durch erneutes Ausfrieren in reichem Zustande.

Die Substanz schmilzt bei 178° und dreht in wäßriger Lösung 66—67° nach links. Man kann ein Triacetyl- und Tribenzoylderivat gewinnen.

Der Körper kann auch aus Acetobromglucose und Trimethylamin erhalten werden[4]), doch hat diese Darstellung kein praktisches Interesse, da die Ausbeute sehr gering ist.

---

[1]) Pictet und Sarasin, H. c. A. *1*, 87 (1918).

[2]) Pictet und Cramer, H. c. A. *3*, 610 (1920). Karrer und Smirnoff, ebenda *5*, 124 (1921). [3]) Karrrer, ebenda *3*, 258 (1920).

[4]) Karrer und Smirnoff, H. c. A. *4*, 817 (1921).

[5]) Gélis, C. r. *51*, 331 (1860).

[6]) Pictet und Castan, H. c. A., *3*, 645 (1920).

Glucosan.

Das schon von Gélis[5]) entdeckte Glucosan wird nach neuen Angaben von Pictet und Castan[6]) durch Erhitzen von reinem wasserfreien Traubenzucker im Vakuum bei ca. 14 mm und 150° hergestellt. Man erhitzt am besten in einem Rundkolben, der sich in einem oben durch einen weiten Korken mit Rückflußkühler abgeschlossenem Becherglase befindet, in dem man eine Flüssigkeit von geeignetem Siedepunkt, wie Amylacetat oder Pinen, in schwachem Sieden erhält. Nach brieflicher Mitteilung des Herrn Prof. Pictet verwendet man 40 g Merck'sche Glucose für eine Operation und befördert die Gasabgabe durch ein Stückchen Platindraht. Die Glucose schmilzt und geht unter Entwässerung, die einem Kochen gleicht, in den Anhydrozucker über.

Gelegentlich gelingt es, die Substanz durch Verdunsten ihrer methylalkololischen Lösung in Krystallen zu erhalten. Die große Löslichkeit in Wasser und die starke Hygroskopizität machen das jedoch schwer.

Das Glucosan dreht 69,5° nach rechts; es geht leicht in Glucose über, reduziert Fehlingsche Lösung infolgedessen schon von 50° an und bildet mit Phenylhydrazin Glucosazon. Beim Kochen mit Methylalkohol, dem etwas Salzsäure beigemengt ist, geht es in α-Methylglucosid ohne Beimengung von β-Glucosid über.

Das wichtigste Derivat ist das Glucosylchlorid, welches beim Lösen in starker Salzsäure entsteht, da es zur Synthese von Disacchariden geeignet ist[1]). Nach einer Privatmitteilung des Herrn Prof. Pictet geht man vom rohen Glucosan aus, das man unter Eiskühlung in möglichst wenig Salzsäure von 34,5%, spez. Gew. 1,175 löst, und gießt die Lösung auf pulverförmiges Baryumcarbonat, mit dem man sie im Mörser zusammenreibt, wobei man einen großen Überschuß verwendet. Dann entzieht man der Paste das Glucosylchlorid mit kaltem Alkohol und verwendet diese Lösung zur Synthese, wobei man ihren Gehalt an Glucosylchlorid nach der angewandten Menge Glucosan berechnet. Das Chlor befindet sich am aldehydischen Kohlenstoffatom, so daß die Verbindung zur Einführung des Glucosylrestes geeignet ist.

Ein dem Glucosan analoges Anhydrid wurde aus Fructose gewonnen und Lävulosan genannt[2]).

Synthese von Glucosiden.

Für die Synthese von Glucosiden kommen neben der schon besprochenen Vereinigung der Zucker mit Alkoholen durch die Wirkung der Salzsäure zwei Methoden in Frage: die erste und bisher ergebnisreichste beruht auf der Verwendung der Acetohalogenderivate der Zucker, vornehmlich der Acetobromglucose; die zweite, welche besonders von französischen Forschern benutzt wurde, erreicht die Synthese auf fermentativem Wege. Der erste Weg hat in den Händen Emil Fischers zu einer größeren Zahl interessanter Produkte geführt; sicher sind ihm für die Zukunft noch schöne Resultate vorbehalten.

1. Verwendung der Acetobromglucose zur Glucosidsynthese. Michael[3]) war der erste, welcher die Acetochlorglucose zur Kuppe-

[1]) Pictet und Castan, H. c. A. *4*, 319 (1921).
[2]) Pictet und Reilly, H. c. A. *4*, 613 (1921.)
[3]) Michael, B. *12*, 2260 (1879), Am. *1*, 367 (1879); *5*, 171 (1883).

lung benutzte: er gewann so in alkalisch-alkoholischer Lösung aus Phenolkalium das Phenolglusosid. Auf demselben Wege haben E. Fischer und Armstrong[1]) aus der Acetobromglucose verschiedene Glucoside erhalten, wobei die Michaelsche Methode so abgeändert wurde, daß Kuppelung und Verseifung der Acetylkörper getrennt und dadurch die Ausbeute, sowie die Sicherheit der Operation außerordentlich gesteigert wurde. In der gleichen Weise kann, wie Königs und Knorr[2]) schon gezeigt haben, die Synthese der Alkoholglucoside abgeändert werden, indem man Acetohalogenglucose nicht bei Gegenwart von Salzsäure, sondern von Silbercarbonat einwirken läßt und das hierbei entstehende Tetraacetylderivat erst nachträglich verseift. Dieses Verfahren hat den Vorzug, daß man in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, und daß die hierbei entstehenden Acetylkörper nicht allein in Wasser schwer löslich sind, sondern auch meist gut krystallisieren. Dieser Weg ist zurzeit der beste. So gewannen E. Fischer und Raske[3]) das β-Amylenhydrat-d-glucosid, das Menthol- und Borneol-d-glucosid und das Glucovanillin (Vanillin-d-glucosid), E. Fischer und Delbrück[4]) das Thiophenolglucosid und aus Heptacetylbromlactose, auf die wir bei den Disacchaciden zurückkommen, das Thiophenollactosid, E. Fischer und Strauß[5]) das Resorcin-Phloroglucin- und 2,4,6-Tribrom-phenol-d-glucosid. Mannich[6]) stellte das Arbutin, das Hydrochinonglucosid und das Morphin-Glucosid[7]) und Hämäläinen[8]) eine Reihe weiterer Glucoside dar. So wurden auch von E. Fischer und Zach[9]) aus der Acetodibromglucose das Anhydromenthol-glucosid gewonnen. Ferner sein erwähnt die von E. Fischer und Helferich[10]) gewonnenen Glucoside des Cyclohexanols, des Geraniols, Cetylalkohols und der Glykolsäure, wie die des Cholesterins und Sitosterins von Salway[11]), das Succinamid-d-glucosid Glucosethiocarbamid u. a. von E. Fischer[12]). Von besonderem Interesse ist die Synthese des d- und l-Mandelnitril-glucosids, des Prulaurasin, und des d-Mandelnitril-glucosids oder Sambunigrin[13]), die ausgehend vom Mandelsäureäthylester über das Mandelamidglucosid gewonnen werden konnten. Ja die letzte Arbeit E. Fischers[14]) „Über Allyl-β-glucosid" gilt diesem Gebiete. Eine Sonderstellung unter den Glucosidsynthesen nehmen die der Purine ein[15]), welche zum Theophyllin-d-glucosid, Theobromin-d-glucosid, Chlortheophyllin-d-glucosid, Adenin-d-Glucosid, Hypoxanthin-d-glucosid und Guanin-d-glucosid führten. Wir werden ihrer besonders gedenken.

---

[1]) E. Fischer und Armstrong, B. *34*, 2885 (1901).
[2]) Königs und Knorr, B. *34*, 957 (1901).
[3]) E. Fischer und Raske, B. *42*, 1465 (1909).
[4]) E. Fischer und Delbrück, B. *42*, 1476 (1909).
[5]) E. Fischer und Strauß, B. *45*, 2467 (1912).
[6]) Mannich, Arch. f. Pharm. *250*, 547 (1912).
[7]) Mannich, A. *394*, 223 (1912).
[8]) Hämäläinen, Bi. Z. *49*, 398 (1913); *50*, 209 (1913).
[9]) E. Fischer und Zach, B. *45*, 463 (1912).
[10]) E. Fischer und Helferich, A. *383*, 68 (1911).
[11]) Salway, Soc. *103*, 1022 (1913).
[12]) E. Fischer, B. *47*, 1377 (1914).
[13]) E. Fischer und Bergmann, B. *50*, 1047 (1917).
[14]) E. Fischer, H. *108*, 3 (1919).
[15]) E. Fischer und Helferich, B. *47*, 210 (1914).

All die genannten synthetischen Glucoside werden durch das Ferment Emulsin in ihre Komponenten zerlegt; man gewinnt also auf diesem Wege immer nur die β-Glucoside. Wird aber das Alkali bei der Vereinigung von Phenol und Acetobromglucose durch organische Basen, wie Chinolin, ersetzt, dann wird ein Gemisch von Tetraacetyl-β-phenolglucosid mit dem entsprechenden α-Derivat gewonnen, die durch Krystallisation trennbar sind[1]). Auch vom Methol und Resorcin konnten so α-Glucoside gewonnen und schließlich eine vereinfachte Methode zur Darstellung von α-Menthol-glucosid angegeben werden, welche diesen Körper von allen synthetisch erhaltenen Glucosiden der aromatischen und hydroaromatischen Reihe am leichtesten zugänglich gemacht hat[2]).

Diese Aufzählung wird den Überblick über das interessante Gebiet erleichtern. Die Verwendung der Acetobromglucose hat auch zur Synthese einiger Disaccharide geführt, die man ebenfalls zu den Glucosiden rechnen kann. Wir gehen auf sie bei der Besprechung der Disaccharide ein. Natürlich müssen wir uns hier darauf beschränken, den Weg für die Glucosidsynthese an einigen Beispielen zu weisen. Wir wählen dafür als typisch für die allgemeine Darstellung der β-Glucoside die des Menthol-d-glucosids nach E. Fischer und Raske; für die Darstellung eines Puringlucosids die des Theophyllin-d-glucosids von E. Fischer und Helferich und geben zum Schluß die Beschreibung der vereinfachten Darstellung eines α-Glucosids nach E. Fischer und Bergmann. Alle speziellen Einzelheiten lassen sich naturgemäß aus diesen Beispielen nicht herauslesen; es sei deshalb hervorgehoben, daß sich die Verseifung der Acetylprodukte in gewissen Fällen, nicht wie üblich mit Barythydrat oder Natronhydroxyd hat durchführen lassen. In solchen Fällen kann z. B. flüssiges Ammoniak[3]) oder auch methylalkoholisches Ammoniak zum Ziele führen[4]).

Allgemeine Synthese eines β-Glucosids.

Tetraacetyl-menthol-d-glucosid[5]), $C_{10}H_{19}O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$. Zur Erzielung einer befriedigenden Ausbeute ist es zweckmäßig, das Menthol in großem Überschuß anzuwenden.

Zu einer Lösung von 6 g Acetobromglucose und 20 g Menthol in 50 ccm trocknem Äther gibt man 6 g frisch bereitetes, mit Alkohol und Äther gewaschenes und im Exsiccator getrocknetes Silbercarbonat. Beim Schütteln ist die Kohlensäureentwicklung anfangs ziemlich lebhaft. Es empfiehlt sich deshalb, zuerst mit der Hand zu schütteln und das Gefäß häufiger zu öffnen. Nach etwa 1 Stunde wird die Gasentwicklung geringer und man kann jetzt auf der Maschine schütteln. Zuletzt verläuft die Reaktion recht träge und nach 2tägigem Schütteln ist immer noch eine geringe Menge Bromverbindung in dem Äther vorhanden. Man kann jetzt die Operation unterbrechen. Beim Verdampfen der filtrierten ätherischen Lösung bleibt ein farbloser Sirup, der im Vakuumexsiccator bald krystallinisch erstarrt. Obwohl das reine Tetraacetylmentholglucosid in Petroläther fast unlöslich ist, läßt es sich nicht durch Petroläther von dem überschüssigen Menthol trennen. Man kann das Menthol jedoch mit Wasserdampf vertreiben; zu diesem Zweck wird das Reaktionsprodukt mit ca. 50 ccm Wasser übergossen und solange Wasserdampf durchgeleitet, bis das Destillat keinen Mentholgeruch mehr zeigt.

---

[1]) E. Fischer und v. Mechel, B. *49*, 2813 (1916).
[2]) E. Fischer und Bergmann, B. *50*, 711 (1917).
[3]) E. Fischer und Strauß, B. *45*, 2467 (1912).
[4]) E. Fischer und Bergmann, B. *50*, 1047 (1917).
[5]) E. Pischer und Raske, B. *42* 1469 (1909).

Der Rückstand bildet meist eine bröcklige Masse, bisweilen ist er auch ölig, erstarrt aber beim Abkühlen sehr bald. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum beträgt die Ausbeute des Rohproduktes ca. 5 g oder 70% der Theorie. Zur Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol, wobei die Menge auf 4 g zurückgeht. Feine, lange, biegsame Nadeln. Schmp. 130° korr.

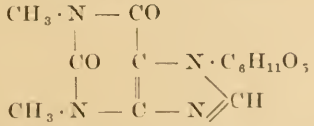
Menthol-d-glucosid $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$. Zur Abspaltung der Acetylgruppen werden 4 g Tetraacetyl-Menthol-glucosid fein gepulvert und mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Barythydrat in 240 ccm Wasser und 75 ccm Alkohol 5—6 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 55—60° erwärmt, wobei allmählich völlige Lösung eintritt. In die warme Lösung wird dann Kohlensäure eingeleitet, das Bariumcarbonat abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate hinterlassen beim Verdampfen unter vermindertem Druck einen von weißen Krystallen durchsetzten Sirup. Zur Isolierung des Mentholglucosids wird mit Alkohol ausgekocht und das Filtrat wieder eingedampft. Der zurückbleibende schwach gelbe Sirup erstarrt langsam. Zur Reinigung löst man in ungefähr 250 ccm kochendem Wasser und verdampft unter vermindertem Druck auf ein geringes Volumen. Während des Eindampfens fällt das Glucosid in schönen, meist viereckigen Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 2.4 g oder 87% der Theorie. Die Substanz enthält, auch wenn sie bei 60° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet ist, noch ein Molekül Wasser. Schmp. unscharf bei 77—79° korr.

Synthese eines Puringlucosids.

Die Synthese der Puringlucoside ist insofern verhältnismäßig kompliziert, als hier verschiedene Möglichkeiten für den Eintritt des Zuckerrestes in das Molekül der Purine, einerseits in den Imidazolkern, andererseits in den Pyrimidinkern, und hier wieder an verschiedenen Stellen, gegeben sind. In der Tat sind derartige Fälle beobachtet worden. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe der Synthese des Theophyllinglucosids, die verhältnismäßig glatt verläuft und auch bezüglich der Formulierung des gewonnenen Produktes ziemliche Eindeutigkeit zuläßt. Methodisch ist für die Gewinnung der Puringlucoside charakteristisch, daß die Vereinigung der Acetobromglucose mit den Silbersalzen der Purine durch Kochen in hochsiedenden, indifferenten Lösungsmitteln, wie Toluol oder Xylol erreicht wird.

Tetraacetyl-theophyllin-d-glucosid $C_7H_7O_2N_4\cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. 50 g bei 130° getrocknetes Theophyllin-silber werden mit einer Lösung von 70 g Acetobromglucose in 500 ccm trocknem Xylol 1 Minute gekocht. Dabei verschwindet das weiße Silbersalz und an seine Stelle tritt ein gelber Niederschlag von Bromsilber. Die Flüssigkeit wird heiß abgesaugt, mit 500 ccm Xylol verdünnt und mit 2 l Petroläther versetzt. Dabei fällt ein weißer amorpher Niederschlag, der rasch fest wird und sich gut absaugen läßt. Er wird mit Petroläther gewaschen und in 800 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst. Beim langsamen Abkühlen krystallisiert das Tetraacetyl-theophyllin-glucosid in schräg abgeschnittenen, langen, flachen Prismen. Ausbeute 65 g oder 75% der Theorie (ber. auf Aceto-bromglucose). Zur Verarbeitung auf freies Glucosid ist der Körper genügend rein.

Theophyllin-d-glucosid.



10 g Tetraacetyl-theophyllin-glucosid werden in 200 ccm warmem, trocknem Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Ein anfänglich entstehender Niederschlag löst sich dabei wieder auf. Nach 15stündigem Aufbewahren im Eisschrank hatte sich eine filzartige Masse in sternförmig angeordneten Nadeln abgeschieden, die eine Ammoniakverbindung des Glucosids ist. Sie löst sich leicht in Wasser und ammoniakfreiem Methylalkohol. Aus der alkoholischen

Lösung krystallisiert das freie Glucosid nach einigen Stunden aus. Am besten saugt man daher die Ammoniakverbindung ab, löst sie auf der Nutsche mit trocknem Methylalkohol und befreit die vereinigten Filtrate von der Hauptmenge des Ammoniaks durch Eindampfen unter vermindertem Druck, bis die Krystallisation des Glucosids beginnt. Nach 20stündigem Aufbewahren bei 0° ist die Ausbeute an Glucosid nahezu quantitativ: 6,2 g oder 92% der Theorie. Man erhält es so wasserfrei als schweres sandiges Krystallpulver, das aus sehr regelmäßig ausgebildeten, rhombisch begrenzten Plättchen besteht.

Das Glucosid schmilzt nach geringem Sintern bei 278—280° (korr.) unter Gasentwicklung zu einer schwach bräunlichen Flüssigkeit. Es schmeckt stark bitter. Es löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 10 Teilen Wasser. In heißem Wasser ist es sehr viel leichter löslich. Beim Abkühlen der wäßrigen Lösung krystallisiert es in langen, beiderseits abgestumpften Prismen, die ungefähr 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Synthese eines α-Glucosides.

Infolge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser läßt sich das Glucosid sehr leicht ohne Isolierung der Zwischenprodukte darstellen. Darauf beruht die nachfolgende Vorschrift:

Vereinfachte Darstellung des α-Menthol-glucosids. 25 g Acetobromglucose, 50 g Menthol und 10 g Chinolin werden 2 Stunden auf 100° erhitzt, dann die Masse mit Äther und Wasser aufgenommen und die ätherische Schicht nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure und Bicarbonat gewaschen. Man verdampft nun den Äther und verjagt das überschüssige Menthol durch Wasserdampf. Das zurückbleibende braunrote Öl läßt sich nach dem Erkalten leicht vom Wasser trennen. Es wird in 60 ccm warmem Alkohol gelöst, bei etwa 60° mit 150 ccm 2-n-Kalilauge versetzt und die klare Flüssigkeit noch 10 Minuten bei derselben Temperatur gehalten. Beim Verdünnen mit Wasser beginnt sofort die Krystallisation des α-Mentholglucosids. Man kühlt etwa 1 Stunde auf 0° und filtriert die aus glitzernden, viereckigen, ziemlich großen aber dünnen Platten bestehende Masse. Ausbeute etwa 10 g oder 50% der Theorie. Zur völligen Reinigung des wenig gefärbten Präparates genügt einmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol.

Die Synthese von Glucosiden mit Fermenten.

Bekanntlich ist die Wirkung der hydrolytischen Fermente eine reversible. Im allgemeinen wirken sie in wäßrigen Lösungen wasseranlagernd. Wird jedoch das Wasser ausgeschaltet oder wenigstens sehr zurückgedrängt und an seiner Stelle ein Alkohol verwandt, so tritt die umgekehrte Reaktionsrichtung in Erscheinung: das Ferment wirkt wasserabspaltend, wobei sich der Zucker mit dem Alkohol zu einem Glucosid vereinigt. Es war Bourquelot, der das zuerst beobachtete[1]) und die Fermente zu zahlreichen Glucosidsynthesen benutzte, bei denen er die Glucoside in guter Ausbeute und in krystallisiertem Zustande erhielt. Zuerst wandte er das für die β-Glucoside charakteristische Ferment, das Emulsin, an. Er erhielt so verschiedene β-Glucoside, z. B. das β-Äthyl-, Methyl-, n-Propyl- und Isobutylglucosid[2]). Weiter auch das β-Allyl-[3]) und Isoamyl[4]), das Phenyl-

[1]) Bourquelot und Bridel, C. r. *154*, 1357 (1912).
[2]) Bourquelot und Bridel, C. r. *154*, 1737 (1912); *155*, 86 (1912).
[3]) Dieselben, C. r. *155*, 437 (1912).
[4]) Dieselben, C. r. *155*, 854 (1912).

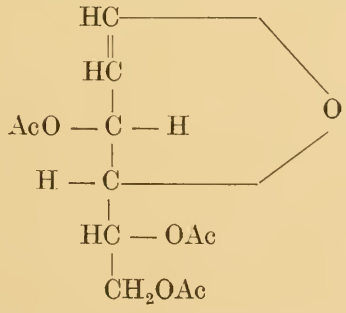
äthyl- und das Cinnamylglucosid[1]) und eine Menge anderer Verbindungen der Glucose[2]). Die Methode eignete sich auch zur Darstellung von Galaktosiden; so wurden das β-Äthyl[3]) und das β-Propyl- und β-Benzylgalaktosid gewonnen[4]). Wurde nun an Stelle des für die β-Glucoside charakteristischen das die α-Glucoside spaltende, in der Hefe vorhandene, Ferment verwandt, wozu getrocknete untergärige Bierhefe oder eine Mazeration aus solcher benutzt wurde, so konnten z. B. die folgende α-Glucoside synthetisch gewonnen werden: α-Propyl- und α-Allylglucosid[5]), ferner die α-Glucoside des Glycerins und Glykols[6]) und andere.

Die Methode ist sehr einfach. Zur **Synthese des β-Methylglucosids** wurden z. B. 5 g reine wasserfreie Glucose in 85%igem wäßrigem Methylalkohol gelöst, 1 g Emulsin zugegeben und bei Zimmertemperatur von 17—20° stehen gelassen. Die anfängliche Drehung des Gemisches war in 2 dm-Rohr 108; sie geht zuerst zurück, schlägt dann nach links um und erreicht in 34 Tagen —16. Man dampft dann zuletzt im Vakuum ein und nimmt mit warmem Essigäther auf. So gewinnt man das krystallisierte Glucosid. In Fällen, in denen der Zucker auch in den mit Wasser gesättigten Alkoholen nicht genügend löslich ist, kann man ihn in gepulvertem Zustande ungelöst zugeben und die Fermentwirkung durch Schütteln auf der Maschine verstärken. Genau so verfährt man bei der Synthese der α-Glucoside nur unter Anwendung von Hefe an Stelle von Emulsin.

Ungesättigte Reduktionsprodukte der Zucker.

Glucal (Lactal, Cellobial, Rhamnal).

Durch Behandeln von Acetobromglucose mit Zinkstaub und Essigsäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur das Brom rasch abgelöst und es entsteht in reichlicher Menge ein gut krystallisierender Körper[7]), dem nach weiteren Untersuchungen[8]) die folgende Konstitution zukommt.



und der als Glucaltriacetat zu bezeichnen ist. Durch Alkalien oder Barytwasser wurden drei Acetylreste abgespalten und zuerst ein nicht krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ gewonnen, der Glucal genannt wurde und der sich durch merkwürdige Reaktionen auszeichnete; er zeigte die Reaktionen der Aldehyde, denn er färbte die fuchsinschweflige Säure,

[1]) Bourquelot und Hérissey, C. r. *156*, 827 (1913).
[2]) Dieselben, C. r. *156*, 1790 (1913).
[3]) Bourquelot und Bridel, C. r. *158*, 898, 1037 (1913).
[4]) Dieselben, C. r. *155*, 731 (1912); *156*, 330 (1913).
[5]) Bourquelot und Hérissey, C. r. *156*, 1493 (1913).
[6]) Bourquelot und Bridel, C. r. *157*, 405, 1024 (1913); *158*, 1219 (1913).
[7]) E. Fischer, B. *47*, 196 (1914).
[8]) Emil Fischer, Bergmann und Schotte, B. *53*, 509 (1920).

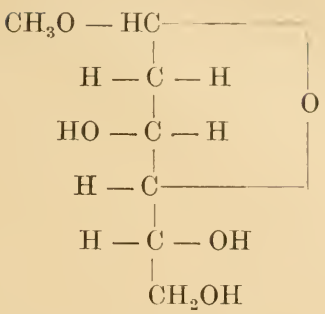
reduziert Silberoxyd und Fehlingsche Lösung, lagert dagegen im Gegensatz zu den Zuckern Brom an und wird schon von verdünnten Mineralsäuren außerordentlich schnell in eine dunkle, amorphe Masse verwandelt.

Ausgehend von der Acetobrom-rhamnose[1]) konnte nun auf analogem Wege das entsprechende Rhamnal dargestellt werden[2]), welches die meisten typischen Aldehydeigenschaften nicht zeigte. Durch dieses abweichende Verhalten aufmerksam gemacht, wurde das Glucal einer neuen Prüfung unterzogen. Bei der Verseifung seines krystallisierten Triacetats mit absolutem methylalkoholischem Ammoniak gelang es schließlich, auch das Glucal krystallinisch zu erhalten; der reine Körper verhält sich wie ein ungesättigtes Furanderivat, nicht aber wie ein Zucker oder Aldehyd.

Durch katalytische Reduktion werden im Glucal 2 Atome Wasserstoff an die doppelte Bindung angelagert und das Hydroglucal, $C_6H_{12}O_4$ erhalten, welches krystallinisch gewonnen wurde und das bei 86—87° schmilzt; dieser Körper ist gegen Säuren im Gegensatz zum Glucal recht beständig. Analoge Produkte wurden von der Acetobromlactose und der Acetobromcellobiose ausgehend gewonnen und als Lactal und Hydrolactal[3]) resp. Cellobial und Hydrocellobial[4]) bezeichnet; hier konnte das Lactal und das Cellobial selbst gleich krystallinisch gewonnen werden. Mit diesen Körpern werden wir uns nicht be-schäftigen, da sie ganz ähnlich wie das Glucal und seine Derivate herstellbar sind.

Dagegen ist das Triacetylglucal zum Ausgangspunkt sehr bemerkenswerter Umsetzungen gemacht worden[5]), die eine Fülle neuen und für die Zuckerchemie wichtigen Materials geliefert haben. Auch in der Berücksichtigung der hierbei angewandten Spezialmethoden werden wir uns Beschränkung auferlegen, was um so berechtigter erscheint, als hier so manches noch im Entstehen begriffen ist. Als besonders bemerkenswert heben wir hervor, daß von den Halogenanlagerungsprodukten des Triacetylglucals vom Triacetylglucaldibromid und -dichlorid ausgehend, durch Austausch eines Halogens gegen Methoxyl halogenhaltige Methylglucoside gewonnen werden konnten, die das Halogen am zweiten Kohlenstoffatom tragen und als Methylglucosid-2-bromhydrin- und -2-chlorhydrin zu bezeichnen sind. Auch hier ergibt sich wie bei den gewöhnlichen Methylglucosiden die Möglichkeit für zwei sterische Isomere, die sich in der Tat, wie bei den Bromverbindungen festgestellt wurde, recht verschieden verhalten. Das eine spaltet bei der Einwirkung von Säuren den Methylrest ab und geht dabei in einen bromhaltigen Zucker, das Glucose-2-bromhydrin über, das andere geht durch Ammoniak in eine dem Methylglucosamin isomere Base über, die Methyl-epi-glucosamin genannt wurde; dieser Körper wird noch bequemer aus dem entsprechenden gechlorten Glucosid erhalten, wobei man vom krystallisierten Methylglucosid-2-chlorhydrin ausgehend besser zu einem einheitlichen Körper gelangen kann, der als Chlor- oder Bromhydrat krystallinisch zu gewinnen ist. Durch Reduktion mit Natriumamalgam gehen beide Bromhydrine in 2-Desoxymethylglucosid von der Formel

[1]) E. Fischer, Bergmann und Rabe, B. *53*, 2362 (1920).
[2]) Bergmann und Schotte, B. *54*, 440 (1921).
[3]) E. Fischer und Curme, B. *47*, 2047 (1914).
[4]) E. Fischer und v. Fodor, B. *47*, 2057 (1914).
[5]) Emil Fischer, Bergmann und Schotte, B. *53*, 509 (1920).



über, das durch sehr verdünnte Säuren in die 2-Desoxyglucose gespalten wird[1]). Diese letzten Umsetzungen verlaufen ganz analog den hier des öfteren geschilderten, wenn auch die experimentellen Einzelheiten manche Schwierigkeit bieten mögen. Wir wollen uns beschränken auf die Darstellung des Triacetylglucal, des Hydroglucals, der zwei Halogenatome enthaltenden Triacetylglucale, der Abspaltung eines Halogens aus diesen und der Umwandlung in die Zuckerbase nach der Verseifung der Acetylreste.

Triacetylglucal $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3$. 10 g Aceto-bromglucose werden mit 100 ccm abgekühlter 50%iger Essigsäure übergossen und nach Zusatz von 20 g Zinkstaub 1½ Stunde auf der Maschine bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt. Dabei geht die Aceto-bromglucose allmählich in Lösung. Die Reduktion kann auch bei 0° ausgeführt werden; da aber die Ausbeute dadurch nicht besser wird, so hat diese Abänderung keinen Zweck. Schließlich wird die klare Essigsäurelösung vom Zinkstaub abgesaugt und bei 10—20 mm Druck bis zur Abscheidung von Zinksalzen eingedampft. Man verdünnt jetzt mit 100 ccm Wasser, extrahiert das gefällte Öl mit Äther und wäscht die ätherische Lösung erst sorgfältig mit Natriumbicarbonat-Lösung und dann mit Wasser. Beim Verdampfen des Äthers bleibt der Acetylkörper als farbloses Öl, das beim Impfen sehr rasch krystallisiert. Ausbeute 5,5 g oder 83% der Theorie. Ohne Impfung braucht das Öl Tage oder Wochen, bevor es spontan erstarrt. Zur Reinigung kann man aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, noch schönere Krystalle erhält man durch Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen mit Petroläther bis zur Trübung.

Die optisch reine Substanz schmilzt bei 55° und läßt sich in kleiner Menge sogar bei gewöhnlichem Druck destillieren. Sie löst sich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Ligroin, von denen sie nur in der Wärme leicht aufgenommen wird.

Die Reduktion des Triacetyl-glucals durch Wasserstoff läßt sich sowohl mit Palladiumchlorür und Gummi-arabicum in alkoholischer Lösung, wie mit Platinmohr in essigsaurer Lösung bewirken. Da im ersten Fall der Katalysator nach ziemlich kurzer Zeit versagt, während er im zweiten Fall beim Gebrauch sogar wirksamer wird, so ist dieses Verfahren vorzuziehen.

Triacetyl-hydroglucal $C_6H_9O_4(C_2H_3O)_3$. 30 g Triacetyl-glucal werden in 40 ccm Eisessig oder 50%iger Essigsäure mit 2,5 g Platin, das nach Löw-Willstätter[2]) dargestellt ist, in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis ungefähr 2½ l Wasserstoff verschwunden sind und keine Absorption mehr stattfindet. Je nach der Qualität des Katalysators erreicht man das in 1½ bis 6 Stunden. Man läßt nun das Platin absitzen, dekantiert die klare farblose Flüssigkeit und verdampft bei 10—20 mm Druck. Das zurückbleibende Öl wird mit Äther aufgenommen, diese Lösung mit einer Lösung von Bicarbonat und dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampft. Dabei bleibt ein farb-

[1]) Bergmann, Schotte und Lechinsky, B. *55*, 158 (1922).
[2]) O. Loew, B. *23*, 289 (1890); R. Willstätter, *45*, 1472 (1912).

loses Öl zurück. Dieses läßt sich unter 0,5 mm Druck aus dem Ölbad destillieren, wobei die Hauptmenge bei einer Badtemperatur von 160—165° übergeht. Die Ausbeute beträgt bei raschem Destillieren 27 g, und im Siedegefäß bleiben nur einige Gramm eines schwach gelb gefärbten Sirups, der in der Kälte glasig hart wird. Wird dagegen die Destillation langsam ausgeführt, so steigt die Menge des Rückstandes, offenbar weil bei der hohen Temperatur eine langsame Zersetzung des ursprünglichen Produktes eintritt.

Das Triacetyl-hydroglucal ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird durch Chlornatrium wieder als Öl gefällt. Es reduziert die Fehlingsche Lösung kaum, färbt sich nicht beim Kochen mit Alkalien und Säuren und addiert in Chloroformlösung kein Brom mehr.

Hydro-glucal $C_6H_{12}O_4$. Es wird am bequemsten durch Verseifung des Triacetyl-Derivates mit Baryt darsgestellt, und man verwendet dafür am besten die nicht destillierte Acetylverbindung.

30 g der letzteren werden mit einer Lösung von 75 g reinem, krystallisiertem Bariumhydroxyd in 800 ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt und etwa 10 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Zum Schluß erwärmt man noch etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade und leitet in der Hitze Kohlensäure bis zur völligen Fällung des überschüssigen Baryts ein. Schließlich wird die heiße Flüssigkeit filtriert, unter stark vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand wiederholt mit je 100 ccm absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Bariumacetat zurückbleibt. Man verdampft die alkoholische Lösung und nimmt den Rückstand nochmals mit 20 ccm absolutem Alkohol auf. Versetzt man diese Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung und fügt einige Impfkryställchen zu, so beginnt sehr bald die Abscheidung des Hydroglucals in farblosen 6seitigen Prismen oder Plättchen, die manchmal einige Millimeter Durchmesser haben. Die Mutterlauge gibt eine zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute beträgt in der Regel 12 g oder 74% der Theorie. Zur Reinigung wurde mehrmals in derselben Weise umkrystallisiert und für die Analyse bei 56° und 10 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Hydroglucal schmilzt bei 86—87°. Es schmeckt schwach süß und ist so hygroskopisch, daß es an der Luft rasch zerfließt. Es löst sich leicht in Wasser, Methyl-Äthylalkohol, Eisessig und Aceton, dagegen schwer in Essigäther, Benzol, Petroläther, Ligroin, Chloroform und Äther. Bei 1 mm Druck destilliert es größtenteils unverändert und geht bei einer Badtemperatur von 195—205° über. Das Destillat erstarrt bei 1tägigem Stehen krystallinisch.

Triacetyl-glucal-dibromid $C_6H_7O_4(C_2H_3O)Br_2$.

Das Triacetyl-glucal addiert in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, sofort 2 Atome Brom, und beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein dickes, farbloses, leicht veränderliches Öl zurück.

Es ist ein Gemisch verschiedener Dibromide, von denen eines unter besonderen Bedingungen krystallisiert erhalten werden konnte. Das gelang, als eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit einer Mischung von gleichen Teilen Brom und Tetrachlorkohlenstoff im Überschuß versetzt wurde.

Beim Verdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck aus einem Bade von 40° ging mit dem Tetrachlorkohlenstoff das überschüssige Brom fort, und es hinterblieb ein farbloser Sirup, der in Äther gelöst wurde. Nach Verdampfen dieser ätherischen Lösung schieden sich dann hübsche, meist zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln aus. Die Ausbeute schwankte, stieg aber bis zu 30% der Theorie.

Solange Impfkrystalle vorhanden waren, gelang es, das krystallisierte Dibromid regelmäßig wieder zu gewinnen. Aber leider sind bei einer mehrwöchentlichen Unterbrechung der Arbeit sämtliche Präparate verdorben, und seitdem ist die Krystallisation nicht mehr möglich gewesen.

Trotz seiner schönen Eigenschaften ist das Präparat nicht einheitlich; denn wie später geschildert wird, wechselt sein Drehungsvermögen; zudem enthält es in verhältnismäßig kleinen Mengen einen Stoff, der viel schwerer löslich ist und nicht Nadeln, sondern kompaktere Krystalle bildet.

Der Hauptteil des Präparates besteht aus den erwähnten Nadeln und schmilzt bei 116—117° (korr. 117—118°). Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und warmem Aceton, erheblich schwerer in Äther, aus dem er aber leicht krystallisiert. Durch Petroläther wird das Dibromid aus allen erwähnten Lösungsmitteln abgeschieden.

Das Triacetal-glucal-dibromid ist sehr zersetzlich. Unreine Präparate verwandeln sich schon im Laufe von 24 Stunden in ein braunes, nach Essigsäure riechendes Öl. Aber auch die reinsten Präparate gehen beim längeren Aufbewahren zugrunde. Wie schon erwähnt, wurde auf diese Weise alles krystallisierte Material verloren.

Triacetyl-glucal-dichlorid $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3Cl_2$. Eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird im Eis-Kochsalzgemisch abgekühlt und trocknes Chlor in geringem Überschuß eingeleitet. Verdampft man dann unter geringem Druck aus einem Bade von 35—40°, so bleibt ein farbloser Sirup, der rasch krystallisiert. Er wird in 25 ccm warmem Äther gelöst, durch starke Abkühlung im Kältegemisch wieder zur Krystallisation gebracht, dann abgesaugt und abgepreßt. Ausbeute etwa 10 g. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man ein Präparat, das für alle weiteren Operationen genügend rein ist, und dessen Menge ungefähr 7,3 g oder 60% der Theorie beträgt. Das Präparat scheint trotz seines schönen Aussehens nicht einheitlich zu sein, sondern wie das Dibromid aus einem wechselndem Gemisch stereoisomerer Formen zu bestehen. Darauf deutet das Schwanken der Drehung, für deren Bestimmung die Lösung in Acetylen-tetrachlorid diente.

Im Gegensatz zu dem leicht zersetzlichen Dibromid ist es ziemlich haltbar. Über Natronkalk und Phosphorpentoxyd ließ es sich viele Wochen aufbewahren, ohne daß eine merkliche Veränderung eintrat.

Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3(OCH_3)Br$. Für seine Bereitung wird am besten das rohe Dibromid benutzt, das beim Bromieren von Triacetyl-glucal entsteht und beim Verdampfen des Lösungsmittels als Sirup zurückbleibt.

Man löst diesen in der 10fachen Menge trocknem Methylalkohol, gibt einen Überschuß von fein gepulvertem Silbercarbonat zu und schüttelt etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Probe der Lösung darf dann beim gelinden Erwärmen mit Silbernitrat kein Bromsilber mehr abscheiden. Wird die filtrierte methylalkoholische Lösung jetzt auf etwa $^1/_5$ eingeengt, so scheidet sich der größere Teil des Glucosids krystallinisch aus. Es wird abgesaugt. Die Mutterlauge gibt beim Abkühlen auf etwa —40° eine zweite Krystallisation, die aber zum größeren Teil aus einem anderen, leichter löslichen, nach links drehenden Glucosid besteht.

Die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Versuchen. Gewöhnlich betrug sie 10—15% der Theorie für die schwer lösliche Form und für die leichter lösliche Form 6—8% der Theorie, berechnet auf das angewandte Triacetylglucal. In günstigen Fällen stieg sie aber bis zu etwa 20% für jede Form. Die wechselnde Ausbeute scheint verschiedene Ursachen zu haben. Unter anderem dürfte sie auch von der Beschaffenheit des verwendeten Silbercarbonats abhängen.

Das Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin I ist leicht zu reinigen. Am schnellsten krystallisiert es aus Aceton, entweder beim Verdunsten oder bei vorsichtigem Zusatz von Petroläther. Es scheidet sich dann in wasser-

klaren kompakten, flächenreichen Krystallen aus, die leicht mehrere Millimeter Durchmesser haben. Schmp. 138° (korr. 139°). Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch. Die Verbindung löst sich schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Nadeln oder langgestreckten Blättern. In Äthylalkohol ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich. Auch von kaltem Äther und Petroläther wird sie sehr schwer aufgenommen. Dagegen löst sie sich leicht in Chloroform. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Das Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin II ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als sein Isomeres. Deshalb bietet seine Reinigung größere Schwierigkeiten.

Wie schon gesagt, fällt es beim starken Abkühlen der Mutterlauge von Form I mit den Resten dieses Glucosides aus. Zur Reinigung ist die fraktionierte Krystallisation aus Aceton und Petroläther am geeignetsten. Es krystallisiert beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in langen monoklinen Prismen, die häufig zentrisch verwachsen sind. Sie schmelzen bei 115—116° ohne Zersetzung und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch. Schon geringe Mengen Verunreinigungen bedingen eine starke Schmelzpunktsdepression.

Das Glucosid schmeckt bitter und verhält sich auch sonst seinem Isomeren sehr ähnlich; so ist es in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Aceton leicht löslich, schwer in Petroläther. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach vorheriger Behandlung mit alkoholischem Kali.

Triacetyl-methylglucosid-2-chlorhydrin $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3(OCH_3)Cl$, entsteht aus dem Dichlorid so leicht, daß dessen Reinigung für die Darstellung des Glucosides unnötig ist.

Dementsprechend wird das aus 10 g Triacetylglucal bereitete rohe Dichlorid sofort in 10 ccm trockenem Methylalkohol gelöst und mit etwa 10 g sorgfältig zerriebenem Silbercarbonat 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis eine filtrierte Probe der Flüssigkeit, mit Silbernitrat erwärmt, keinen Niederschlag mehr gibt.

Aus der warm filtrierten Lösung scheidet sich beim starken Abkühlen der größte Teil des Glucosids krystallinisch ab. Durch Verarbeiten der Mutterlauge wird noch eine weitere, aber viel kleinere Menge gewonnen. Die Gesamtausbeute an diesem Produkt beträgt 6 g oder 50% der Theorie, berechnet auf das angewandte Triacetyl-glucal.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 35 ccm warmem Aceton gelöst und durch langsamen Zusatz von Petroläther wieder abgeschieden. Die so erhaltenen dünnen, vielfach sternförmig verwachsenen Prismen schmelzen bei 149—150° (korr. 150—151°) ohne Zersetzung, und dieser Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Das Triacetyl-methylglucosid-2-chlorhydrin löst sich recht schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus in dünnen Tafeln. Es reagiert auf Lackmus neutral. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem Alkohol, ferner leicht in Chloroform und warmem Benzol, dagegen ziemlich schwer in Äther und recht schwer in Petroläther.

Ein isomeres Glucosid-acetat wurde nicht beobachtet.

Methylglucosid-2-chlorhydrin $C_6H_{10}O_4(OCH_3)Cl$. Eine Lösung von 10 g Triacetat in 200 ccm heißem Methylalkohol wird rasch abgekühlt und sofort bei 0° mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Erfolgt dabei Krystallisation des Triacetats, so genügt kurzes Schütteln, um es wieder in Lösung zu bringen. Die Lösung bleibt 6—7 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wird dann unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in etwa 200 ccm heißem Essigäther gelöst. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich beim Abkühlen auf 0° das Methylglucosid-2-chlorhydrin in feinen Nadeln ab. Ausbeute etwa 6 g oder 96% der Theorie.

Trotz der schönen äußeren Eigenschaften besitzt das Präparat keinen scharfen Schmelzpunkt. Es erweicht im Capillarrohr gegen 159° und schmilzt bei 164°. Dabei findet allerdings geringe Bräunung und schwache Gasentwicklung statt. Trotzdem erstarrt die geschmolzene Masse beim Abkühlen auf 155° wieder größtenteils krystallinisch.

Es löst sich in Wasser leicht, und diese Lösung reagiert schwach sauer auf Lackmus, dagegen ziemlich schwer in kaltem Alkohol, woraus es in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisiert.

In wasserhaltigem Aceton löst es sich leicht, in trocknem erheblich schwerer; von heißem Essigäther braucht es ungefähr 15 Teile. In Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff ist es sehr schwer löslich. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach vorherigem Kochen mit konz. Salzsäure.

Methyl-epi-glucosamin $C_6H_{10}O_4(OCH_3)\cdot NH_2$.

Seine Salze entstehen aus dem zuvor beschriebenen Methylglucosid-2-bromhydrin I und dem Methylglucosid-2-chlorhydrin durch Ammoniak. Die Einwirkung erfolgt aber erst bei höherer Temperatur, am besten beim Erhitzen mit konz. wäßriger Ammoniaklösung auf 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt selbst flüssiges Ammoniak kaum ein.

Der Versuch wurde zuerst mit dem Methylglucosid-2-bromhydrin ausgeführt und das bromwasserstoffsaure Salz der Base erhalten.

Für die praktische Ausführung wird das Methylglucosid-2-bromhydrin mit der 10fachen Menge wäßrigem Ammoniak (25%) etwa 4 Stunden auf 90—100° erhitzt und dann die schwach gelb gefärbte Lösung verdampft. Der Rückstand krystallisiert zum größten Teil und kann durch Lösen in heißem Alkohol und Abkühlen der eingeengten Flüssigkeit umkrystallisiert werden. Ausbeute etwa 60% der Theorie. In der Mutterlauge befinden sich, neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial, noch leichter lösliche Stoffe, die nicht isoliert wurden.

Das Salz krystallisiert in Nadeln. Es schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 215° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, viel schwerer in Äthyl- und Methylalkohol und fast gar nicht in den übrigen organischen Solvenzien.

Das entsprechende Hydrochlorid kann leicht aus dem Hydrobromid durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Chlorsilber bereitet werden. Es bleibt beim Verdampfen der Lösung krystallinisch zurück und ist es in den vorgenannten organischen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als das Hydrobromid.

Krystallisiertes Glucal[1]). 5 g Triacetylglucal werden mit der 10fachen Menge wasserfreiem Methylalkohol übergossen, der zuvor bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigt ist. Sofort erfolgt völlige Lösung. Man bewahrt sie über Nacht bei Zimmertemperatur auf, verdampft unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und erhitzt den zurückbleibenden farblosen Sirup bei 0,1—0,3 mm 4—6 Stunden in einem Bade von 100—105°. Der hinterbleibende glasklare, zähe Rückstand soll dann frei von Stickstoff sein. Beim Reiben mit dem Glasstabe beginnt er bald zu krystallisieren, besonders wenn man Impfkrystalle einträgt. Bei gut verlaufener Operation und wenn man sorgfältig Feuchtigkeit ausschließt, erstarrt schließlich alles krystallinisch. An der Luft zieht das krystallisierte Glucal rasch Wasser an und zerfließt. Ebenso zerfließt es in den meisten Lösungsmitteln, besonders wenn sie Wasser enthalten. Am besten eignet sich zur Umkrystallisierung noch Chloressigsäureäthylester; aber auch hier mißlang die Operation häufig. Doch ist das Rohprodukt schon recht rein.

[1]) Bergmann und Schotte, B. *54*, 450 (1921).

Das Glucal krystallisiert in Nadeln und bildet auch derbere, vielseitige Gebilde. Bei 60° schmilzt das getrocknete Produkt zu einem von Blättchen durchsetzten farblosen Sirup, der häufig bei Erkälten freiwillig wieder erstarrt. Geschmack schwach kühlend, bitter. Spezifische Drehung in Wasser —7,2°.

Bei der Oxydation mit Benzopersäure geht Glucal in Mannose über[1]).

Gluco-desose. (2-Desoxy-glucose[2])). Der erste Vertreter dieser Körperkaste entsteht am Glucal unter Einwirkung von verdünnten Säuren bei Zimmertemperatur. Wesentlich ist dabei die Anwendung von reinem Glucal, wie es oben beschrieben wurde. 50 g Triacetyl-glucal werden mit methylalkoholischem Ammoniak verseift, nach dem Verdampfen das Acetamid im Hochvakuum großenteils entfernt und der Rückstand mit 250 ccm 2-n-Schwefelsäure gelöst. Nach 8stündigem Stehen bei 0° wird aus der grüngefärbten Lösung die Mineralsäure mittels Baryts (die letzten Anteile mit Bariumcarbonat) entfernt und die filtrierte Flüssigkeit im Vakuum zum Sirup eingeengt. Beim Impfen erstarrt er langsam zu einem zähen Brei, aus dem sich die krystallisierte Desose durch Verreiben mit einer gleichteiligen Mischung von Alkohol und Äther leicht als schneeweißes Pulver erhalten läßt. Zur Reinigung wird in wenig Wasser gelöst und nach dem Eindampfen nochmals mit Alkohol und Äther gewaschen und sofort im Exsiccator von diesen Mitteln befreit. Drehung in Wasser +46,6°. Nach geringem Sintern bei 148°, gegen 155° Aufschäumen und nachher Gelbfärbung. Das Reduktionsvermögen ist kaum geringer als beim Traubenzucker. 1 g in 1%iger Lösung entspricht etwa 200 ccm Fehlingschen Lösung.

Bemerkenswert ist die leichte Umwandlung in das Methylglucosid, die bei Anwendung von ganz schwach chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol schon in 2—3 Minuten beendet ist.

Die Methylderivate der Zucker[3]).

In ähnlicher Weise wie durch den Acetyl- oder den Benzoylrest lassen sich die Hydroxylgruppen des Zuckermoleküls auch durch den Methoxylrest besetzen. Die Gewinnung der methylierten Zucker hat besonders englische Forscher beschäftigt, welche mit Hilfe der im Vergleich zu den Estern sehr viel schwerer verseifbaren Zuckeräthern ein paar interessante Probleme der Zuckerchemie in Angriff genommen haben. Die Methode der Methylierung wurde in ihrer speziellen Anwendung auf die Zucker von Purdie und Irving ausgearbeitet[4]). Als Methylierungsmittel verwandten sie Jodmethyl und Silberoxyd. Da das Silberoxyd auf reduzierende Zucker selbst zu stark oxydierend einwirkt, muß man bei Glucose von den Methylglucosiden ausgehen, die man in methylalkoholischer Lösung mit den Methylierungs-Reagenzien zusammenbringt. Man gelangt so zuerst zu dem Trimethyl-methylglucosid. Dieses Produkt ist dann in Jodmethyl selbst löslich, so daß man nun unter Vermeidung des Methylalkohols weiter methylieren und zum Tetramethyl-methylglucosid, der Pentamethylglucose gelangen kann. Die Methoxylgruppe haftet am ersten Kohlenstoffatom weniger fest als an den andern. Dies benutzend läßt sich aus dem Trimethyl-methylglucosid eine Trimethylglucose und aus dem Tetramethyl-methylglucosid eine Tetraglucose erhalten. Durch Remethylierung wurde aus der letzteren wieder eine Pentamethylglucose gewonnen, die aber mit

[1]) Bergmann und Schotte, B. *54*, 450 (1921).
[2]) Bergmann, Schotte und Lechinsky, B. *55*, 158 (1922).
[3]) Vgl. Irvine, Bi. Z. *22*, 357 (1909).
[4]) Purdie und Irving, S. *83*, 1021 (1903); *85*, 1049 (1904).

der ursprünglichen isomer war; sie konnte krystallinisch erhalten werden. Methyliert man das Methylglucosid von vornherein stärker, so gelangt man auch direkt zur Pentamethylglucose[1]).

Die teilweise Methylierung der Glucose gelang auf ähnliche Weise wie die vorher beschriebene teilweise Acylierung durch Verwendung der Acetonderivate der Zucker. So wurde die Monomethylglucose aus der Diacetonglucose und eine isomere Trimethylglucose aus Monoacetonglucose erhalten[2]), während als Ausgangsmaterial für die Darstellung einer Dimethylglucose das Benzyliden-α-methylglucosid Verwendung fand[2]), das A. van Ekenstein durch Kondensation des Methylglucosids mit Benzaldehyd bereitet hat[3]). Ebenso wie bei den Acylierungsprodukten kennen wir also eine ganze Reihe der Methylglucosen von der Monomethylglucose bis zur Pentamethylglucose, ohne daß auch hier die Möglichkeit für die zahlreichen Isomeren erschöpft worden ist. Bezeichnen wir das Aldehydkohlenstoffatom der Glucose mit 1 und die folgenden fortlaufend mit 2, 3, 4, 5 und 6[4]), so kann für die Monomethylglucose mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Formulierung als 6. Monomethylglucose, für die Dimethylglucose die als 2,3-Dimethylglucose und für die zuletzt erwähnte Trimethylglucose die als 3,5,6-Trimethylglucose angegeben werden. Von der Dimethylglucose wurden ferner noch zwei Derivate, nämlich die der α- und der β-Glucose durch fraktionierte Krystallisation ähnlich wie das α- und β-Methylglucosid voneinander getrennt und als Dimethyl α- resp. β-Glucose bezeichnet[5]). Ferner wurde das Methylierungsverfahren benutzt, um für das Glucoseanilid die γ-Oxydformel zu beweisen[6]):

$$HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot OHCH \cdot NH \cdot C_6H_5.$$
|————O————|

Von Methylderivaten anderer Monosen sind die Dimethylrhamnose[7]) und mehrere Methylfructosen dargestellt worden[8]).

Von besonderer Bedeutung für die Darstellung der Methylierungsprodukte ist die Tatsache, daß sie von einer gewissen Methylierungsstufe an unter vermindertem Druck destillabel sind. So siedet z. B. das Trimethylmethylglucosid unter 17 mm Druck bei 167—170° und das Tetramethylmethylglucosid bei 144—145°.

Neuestens ist auch das Dimethylsulfat zur Methylierung der Zucker benutzt worden[9]); auf billigerem und einfacherem Wege wurden so bemerkenswerte Resultate erzielt, weshalb wir auf die Methode eingehen.

Methylierung von α-Methylglucosid[10]). 5 Moleküle trocknes Silberoxyd werden zu einer Mischung von 10 Molekülen Jodmethyl und 1 Molekül Methylglucosid, gelöst in der 6fachen Gewichtsmenge reinem Methylalkohol, zugegeben. Das Methyl-

---

[1]) Purdie und Bridgett, Soc. *83*, 1037 (1903).
[2]) Irvine und Scott, Soc. *103*, 564 (1913).
[3]) A. van Ekenstein, Rec. *25*, 163 (1906).
[4]) E. Fischer und Bergmann, B. *51*, 1764, Anm. (1919).
[5]) Irvine und Scott, Soc. *103*, 575 (1913).
[6]) Irvine und Gilmour, Soc. *93*, 1429 (1908).
[7]) Purdie und Young, Soc. *89*, 1194 (1916).
[8]) Irvine u. Hynd, Soc. *95*, 1220 (1909). Purdie u. Paul, Soc. *91*, 289 (1907).
[9]) Haworth, Soc. *107*, 8 (1915). [10]) Soc. *83*, 1028 (1903).

jodid wird während der Methylierung gegenüber dem Silberoxyd im Überschuß gehalten; um Ausfällung des Methylglucosids zu vermeiden, fügt man es nach und nach und wechselnd mit dem Silberoxyd zu. Die Reaktion, die bei jeder Zugabe unter Erwärmen einsetzte, wird dann in jedem Falle durch Sieden auf dem Wasserbade vervollständigt. Dann wird der Silberrückstand abfiltriert und mit heißem Methylalkohol gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten wird mit Äther extrahiert, dieser mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der zurückbleibende Sirup gibt nach mehrfacher Fraktionierung ein bei 17 mm und 167—170° destillierendes Produkt, welches als Trimethyl-α-methylglucosid erwiesen werden kann.

Tetramethyl-α-methylglucosid. Um zu diesem zu gelangen, geht man vom vorstehenden Trimethylderivat aus und methyliert ohne Zusatz von Methylalkohol mit einem großen Überschuß des Methylierungsmittels: man verwendet z. B. 15 g Trimethyläther, 115 g Jodmethyl und 90 g Silberoxyd. Zuerst wird der Trimethyläther in der Hälfte des Jodmethyls gelöst und die Hälfte des Silberoxyds in kleinen Portionen unter jedesmaligem Erhitzen zugegeben. Die Reaktion ist nur schwach, deshalb wird nach Zugabe des Restes von Jodmethyl und Silberoxyd ein paar Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht in der gleichen Weise wie vorher beschrieben, und man erhält ein niedriger siedendes Produkt, das bei 17 mm und 144 bis 145° übergeht.

Tetramethylglucose. Zu ihrer Darstellung wird Tetramethyl-α-methylglucosid mit 8%iger wäßriger Salzsäure ½ Stunde lang gekocht und die dunkelgefärbte Lösung mit Natronlauge neutralisiert und eingedampft. Beim Fortgang der Hydrolyse scheidet sich schon ein Öl aus, das durch Ausziehen mit Äther entfernt werden muß. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, vom Kochsalz abfiltriert und der Alkohol abgedampft. Der zurückbleibende Sirup wird nun mit kochendem Äther extrahiert, wobei der größere Teil der färbenden Substanzen ungelöst bleiben. Die ätherische Lösung wird mit den früheren Ätherauszügen vereinigt, mit Tierkohle entfärbt, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der zurückbleibende helle Sirup besteht aus einem Gemisch von Tetramethylglucose und unverändertem Tetramethyl-methylglucosid. Zur Trennung wird die Tetramethylglucose mit kochendem Ligroin ausgezogen, aus dem sie in Nadeln vom Schmp. 81—83° herauskommt. Man kann die Trennung auch durch fraktionierte Destillation erreichen, wobei der unveränderte Äther zuerst und die Tetramethylglucose bei 20 mm und 182—185° übergeht. Sie krystallisiert dann von selbst.

In ähnlicher Weise werden die anderen Methylierungen vorgenommen. Über besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Methylierung leicht spaltbarer Acetonprodukte vgl. Irvine und Hynd[1]) gelegentlich der Methylierung von Diaceton-α-lävulose.

Methylierung mit Dimethylsulfat[2]). Man löst den zu methylierenden Zucker in der Minimalmenge dazu nötigen Wassers und bringt ihn in einen auf 70° erwärmten Kolben, der mit zwei Tropftrichtern und einem Rührer ausgestattet ist. Man verwendet einen dreifachen Überschuß der theoretisch notwendigen Menge von Dimethylsulfat und 30%iger Natriumhydroxydlösung, die man unter starkem Rühren während 1 Stunde zugibt. Dann erwärmt man ½ Stunde auf 100°. Bei der Zugabe muß auf die Erhaltung alkalischer Reaktion geachtet werden. Nach dem Erkalten extrahiert man zweimal mit Chloroform.

Heptamethyl-Rohrzucker.

So wurden z. B. aus 20 g Zucker, 15 g des Äthers in einer Operation erhalten, der bei 18 mm und 191—195° als farbloser Sirup destillierte. Ähnlich werden auch Methylderivate von Mannose, Glucose, Milchzucker u. a. erhalten.

[1]) Irvine und Hynd, Soc. *95*, 1223 (1909).
[2]) Haworth, Soc. *107*, 11 (1915).

Von besonderer Bedeutung wurde nun die Tatsache, daß sich die völlig methylierten Polysaccharide durch Säurehydrolyse in methylierte Spaltstücke aufspalten lassen, aus deren Konstitution sich die Art der Verknüpfung der einzelnen Monosaccharidreste im ursprünglichen Molekül ableiten läßt. So gelang es zum erstenmal, verläßliche Formeln für verschiedene Disaccharide aufzustellen. Auf diese Weise wurde der Milchzucker[1]) als Galaktosido-5-glucose, die Maltose[2]) als Glucosido-6-glucose, die Cellobiose[3]) als Glucosido-5-glucose erkannt und die Formulierung der Melibiose als Galaktosido-6-glucose wahrscheinlich gemacht[1]). Besonders bemerkenswert war die Aufklärung der Konstitution der Rohrzucker[4]), weil hier der Beweis erbracht werden konnte, daß die Inversion ein komplexer Vorgang ist, bei dem neben der Hydrolyse eine Umlagerung der Fructose in ihre stabile Form stattfindet. Auch die Cellulose läßt sich methylieren[5]) und darauf eine Trimethylglucose gewinnen, welche dem Glucoseanteil der Cellobiose entspricht. Ebenso gelang die Methylierung des Inulins[6]), während die der Stärke[7]) und analog dazu die ihrer Abbauprodukte, der Polyamylosen[8]), bei der Zweimethylstufe anhielt.

Stickstoffhaltige Kohlenhydrate.

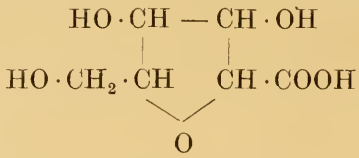
Unter den stickstoffhaltigen Kohlenhydraten nimmt das Glucosamin eine Sonderstellung ein: es stellt den Grundkörper des in der Natur weitverbreiteten Chitins dar, das als Gerüstsubstanz im Panzer der Crustaceen und in verschiedenen Pilzen weitverbreitet ist und welches aus acetylierten Glucosaminresten ausgebaut ist: Aus diesem Polysaccharid kann man das Glucosamin durch Säurehydrolyse bequem darstellen. Behandelt man das Chitin dagegen mit geschmolzenen kaustischen Alkalien, so verliert es seine Acetylreste, ohne daß der Verband der Glucosaminmoleküle gelöst wird: so gelangt man zu einem hochmolekularem amorphen Abbauprodukt, dem Chitosan, das sich in krystallisierte Salze umwandeln läßt und dessen Darstellung hier anschließend beschrieben sei. Als stickstoffhaltiger Zucker läßt sich das Glucosamin zu der entsprechenden Säure, der Glucosaminsäure oxydieren und durch Blausäureanlagerung in die korrespondierende, um ein C-Atom reichere Säure, die Aminoglucoheptonsäure[9]) umwandeln. Eine dieser stereoisomeren Säure wurde von der Galaktose ausgehend synthetisch bereitet und als Galaheptosaminsäure[10]) bezeichnet.

Auf ähnlichem Wege ist auch die Glucosaminsäure von der d-Arabinose ausgehend synthetisch zugänglich[11]); durch ihre Reduktion gelang die Synthese des Glucosamins selbst[11]), auf die wir eingehen werden.

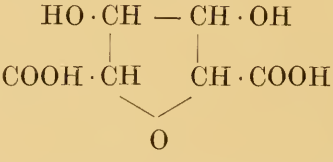
---

[1]) Haworth und Leitch, Soc. *113*, 188 (1918).
[2]) Haworth und Leitch, Soc. *115*, 809 (1919).
[3]) Haworth und Hirst, Soc. *119*, 194 (1921); Karrer und Widmer, H. c. A., *4*, 174, 296 (1921). [4]) Haworth und Law, Soc. *109*, 1314 (1917).
[5]) Denham und Woodhouse, Soc. *103*, 1735 (1913); *105*, 2357 (1914); *111*, 244 (1917); *119*, 77 (1920).
[6]) Irvine und Steele, Soc. *117*, 1474 (1920). Karrer und Lang, H. c. A. *4*, 249 (1921). [7]) Karrer und Nägeli, H. c. A. *4*, 185 (1921).
[8]) H. Pringsheim und Persch, B. *54*, 3162 (1921); *55*, 1428 (1922).
[9]) Neuberg und Wolff, B. *35*, 4018 (1902).
[10]) E. Fischer und Leuchs, B. *35*, 3787 (1902).
[11]) E. Fischer und Leuchs, B. *36*, 24 (1903).

Beim Behandeln des Glucosamins mit salpetriger Säure verliert es seinen gesamten Stickstoff und verwandelt sich in ein Produkt, welches die Reaktionen der Zuckerarten zeigt, aber nicht gärfähig ist und bisher nicht krystallinisch gewonnen werden konnte[1]). Durch die Oxydation dieses Chitose genannten Körpers in wäßriger Lösung mit Brom kann eine Säure, die Chitonsäure, erhalten werden[2]), während durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Glucosaminsäure eine andere, isomere Säure, die Chitarsäure, gewonnen wurde[2]). Diese beiden Säuren unterscheiden sich nun von den gewöhnlichen Hexonsäuren, wie der Gluconsäure, durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser[3]). Man faßt diese Säuren deshalb als Abkömmlinge eines Hydrofurfurans auf[3]), teilt ihnen die gleiche Strukturformel



zu und nimmt an, daß sie sich nur durch die sterische Anordnung der Hydroxyle voneinander unterscheiden. Dementsprechend gehört auch die Chitose zu den Hydrofurfuranderivaten. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht das Glucosamin in die sog. Isozuckersäure über[4]), die aber als Anhydrid der Zuckersäure zu betrachten ist und die ebenfalls als Hydrofurfurolderivat von der Formel

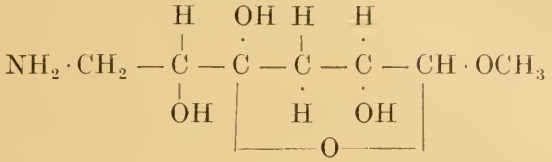


betrachtet wird. Da auch die Chitonsäure durch Salpetersäure in Isozuckersäure umgewandelt wird, so ist die Beziehung dieser Körper zueinander klargelegt.

Bisher sind zwei dem Glucosamin strukturisomere Körper erhalten worden: der erste wurde schon vor einer größeren Reihe von Jahren von Emil Fischer[5]) durch Reduktion des Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Eisessig bei 50° gewonnen und Isoglucosamin genannt. Er gibt mit Phenylhydrazin wieder Glucosazon zurück und dreht in Gestalt der wäßrigen Lösung seiner Salze die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach links. Diese Eigenschaft deutet darauf hin, daß das Isoglucosamin zur Lävulose in einem ähnlichen Verhältnis steht, wie das Glucosamin zur Dextrose. Es käme ihm deshalb die Formel $HO \cdot CH_2 \cdot (CH \cdot OH)_3CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ zu, der sich auch Maquenne und Roux[6]) anschließen. Das zweite Isomere ist neueren Ursprungs: es wurde bisher nur in wäßriger Lösung durch Hydrolyse des Aminomethylglucosids mit n-Salzsäure erhalten[7]), und dürfte

[1]) Tiemann, B. *17*, 245 (1884).
[2]) E. Fischer und Tiemann, B. *27*, 138 (1894).
[3]) E. Fischer und Andreae, B. *36*, 2587 (1903).
[4]) Tiemann, B. *17*, 247 (1884); *19*, 1257 (1886).
[5]) E. Fischer, B. *19*, 1920 (1886).
[6]) Maquenne und Roux, Bl. [3], *25*, 586 (1901).
[7]) E. Fischer und Zach, B. *44*, 132 (1911).

die Aminogruppe am sechsten endständigen Kohlenstoffatom tragen, da das Aminomethylglucosid die Formel



hat[1]). Das Aminomethylglucosid ist ein wohldefinierter und in Gestalt seines Hydrobromids und Hydrochlorids gut krystallisierter Körper, der durch die Einwirkung von flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin (vgl. S. 209) gewonnen wird[2]). Die Einzelheiten über die Darstellung dieser Isomeren des Glucosamins müssen im Original eingesehen werden.

Chitin[3]).

Darstellung des Chitins aus Crustaceenpanzer nach Offer[4]). Hummerschalen werden von den sichtbar anhaftenden Fleischresten mechanisch gereinigt und in verdünnte Salzsäure für mehrere Tage eingelegt. Die Salzsäure wird immer wieder erneuert, solange sich noch Aufbrausen zeigt. Hierauf werden die nun weich gewordenen Schalen in strömendes Wasser gegeben, um allen anhaftenden Gips zu entfernen. Dieses Reinigungsverfahren in fließendem Wasser dauert einige Tage, dann werden die Schalen mit verdünnter 10%iger Kalilauge, welche öfters gewechselt wird, ausgekocht. Die Kalilauge wird durch wiederholtes Auswässern möglichst entfernt und die nun fast farblosen eiweißfreien Schalen ausgepreßt und neuerdings in verdünnte Salzsäure eingelegt. Um den letzten Rest des Farbstoffes zu entfernen, werden die Schalen mit verdünnter Permanganatlösung behandelt, dann mit einer verdünnten Lösung von Natriumbisulfit manganfrei gewaschen, dann ausgepreßt und mit destilliertem Wasser unter häufigem Wechseln desselben so lange gewaschen, bis eine Probe abgedampft keinen Rückstand mehr hinterläßt. Die so gereinigten Hummerschalen sind blendend weiß und geben keine Eiweißreaktionen. Ihr Aschegehalt beträgt nur 0,3%.

Darstellung von Chitin aus Pilzen. Als Beispiel soll die Verarbeitung von Boletus edulis nach Scholl[5]) dienen. Man kocht die feingepulverten Hüte und Strünke des Pilzes so oft mit der 20fachen Menge Wassers aus, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft, kocht dann den Rückstand etwa 1 Stunde mit der 10fachen Menge 10%iger Kalilauge, dann den abgepreßten Rückstand so lange mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt abläuft und wiederholt das abwechselnde Kochen mit Lauge und Wasser etwa 4mal. Die gelblichgraue plastische, mit Wasser aufquellende Masse wird dann mit einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat stehen gelassen, dann der filtrierte Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure (1 : 40) erwärmt und mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

Darstellung von Chitosan[6]). Man mengt 40—50 g zerkleinerten Chitins mit der 4fachen Menge pulverisierten Ätzkalis in einer großen Silberschale und erhitzt das Gemenge im Ölbade, bis dieses eine Temperatur von 170—180 erreicht hat. Unter fortwährendem Umrühren des Reaktionsgemisches wird das Ölbad $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Die erkaltete Schmelze wird wiederholt unter Rückflußkühlung mit 95%igem Alkohol ausgekocht, um das Kali in Lösung zu bringen. Das freie Chitosan, das noch vollkommen die Struktur des Chitins zeigt, wird abgenutscht, mit Wasser und Alkohol gewaschen und in verdünnter Essigsäure in der Kälte gelöst. Die filtrierte

[1]) E. Fischer und Zach, B. *45*, 3763 (1912).
[2]) E. Fischer und Zach, B. *44*, 132 (1911).
[3]) Vgl. Zemplén, Handb. d. Biochem. Arb.-Methoden, B. IV, 71 (1912).
[4]) Th. R. Offer, Bi. Z. *7*, 117 (1908).
[5]) Emil Scholl, M. *29*, 1023 (1908).
[6]) Emil Löwy, Bi. Z. *23*, 47 (1910).

Lösung wird nun mit verdünnter Kalilauge schwach alkalisch gemacht, der gallertartige Niederschlag auf einem gehärteten Filter abfiltriert und gründlich gewaschen.

Bezüglich der Überführung des Chitosans in das krystallinische Chlorhydrat vgl. V. Fürth und Russo[1]).

Glucosamin.

Darstellung von Glucosaminchlorhydrat[2]) und des freien Glucosamins[3]). Panzer und Scheren von Hummer, die mechanisch möglichst gereinigt sind, werden 24 Stunden mit kalter verdünnter Salzsäure maceriert. Sie lassen sich dann leicht zerschneiden und von noch anhaftenden Fasern und Fleischteilen befreien. 100 g des so vorbereiteten Materials werden in einer Porzellanschale mit rauchender Salzsäure übergossen und entweder auf einem Sandbade oder auf einem Baboblech bis zum gelinden Sieden erwärmt. Das Chitin geht dann rasch in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. Man verdampft so lange, bis eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Glucosamin erfolgt ist, läßt erkalten und filtriert auf der Nutsche entweder auf ein Leinwandfilter oder einem gehärteten Papierfilter und wäscht mit wenig kalter Salzsäure nach. Die Mutterlauge gibt beim weiteren Eindampfen eine neue Krystallisation. Zur Reinigung wird das Salz in warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die letze Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus heißem 80%igem Alkohol.

Zur Darstellung des krystallisierten freien Glucosamins zersetzt man das salzsaure Salz mit Diäthylamin. Um die Reaktion zu erleichtern, muß das salzsaure Salz sehr fein verteilt sein. Zu dem Zwecke löst man es in wenig heißem Wasser und rührt die konzentrierte Lösung in die 10—15fache Menge kalten, absoluten Alkohols; es folgt dann die Ausscheidung in Form feiner Krystallflitter.

5 g in dieser Weise dargestellten trocknen Chlorhydrats werden mit ca. 60 ccm absolutem Alkohol übergossen, 2,5 g Diäthylamin zugefügt und nun in verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur 24 Stunden geschüttelt. Jetzt wird die Flüssigkeit vom Niederschlag durch Absaugen getrennt, der letztere nochmals in Alkohol suspendiert, neuerdings mit wenig Diäthylamin und einigen Kubikzentimeter Chloroform weitere 17 Stunden geschüttelt. Dann wird wieder abgesaugt und der blendend weiße, pulverige Niederschlag mit Alkohol, Chloroform und zuletzt mit Alkoholäther gründlich gewaschen. Erweist sich dann die Substanz noch nicht vollkommen chlorfrei, so wird die geschilderte Behandlung noch ein drittes Mal wiederholt. Man erhält so die Base in Form eines äußerst feinen lockeren, aus feinsten Nadeln bestehenden Pulvers, welches bei der Analyse ohne weiteres befriedigende Zahlen liefert. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der theoretisch berechneten Menge. Zur weiteren Reinigung kann man das Präparat, allerdings mit großen Verlusten, aus Methylalkohol umkrystallisieren, wobei man es in Gestalt von schönen, bis 1½ mm langen, farblosen Nädelchen erhält.

Vollkommen trocken (über Schwefelsäure) aufbewahrt, hält sich das Präparat monatelang unverändert. Aber schon in verschlossenen Gläsern gehalten, färbt es sich nach kurzer Zeit gelblich und ist nach mehreren Wochen zu einer intensiv bräun gefärbten, krümeligen Masse umgewandelt. Noch schneller vollzieht sich diese Veränderung beim freien Liegen an der Luft.

Eigenschaften des Glucosamins. Farblose, bis 1½ mm lange Nädelchen aus Methylalkohol. Beim Erwärmen bräunt es sich bei 105° und schmilzt bei 110° unter Braunfärbung und Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, schwer löslich in kaltem, löslich in 38 Teilen heißem Methylalkohol, schwer löslich in kaltem und heißem Alkohol, unlöslich in Äther $(\alpha)_D = +47{,}08°$ bis $48{,}64°$ (0,2508 g in 25 ccm

[1]) V. Fürth und Russo, Hofmeisters Beiträge z. chem. Phys. u. Path. *8*, 163 (1906), auch Zemplén, S. 229.

[2]) Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.

[3]) Robert Breuer, B. *31*, 2193 (1898).

Wasser, bzw. 0,7455 g in 20 ccm Wasser). In feuchter Luft sehr zersetzlich, in trockner ziemlich beständig. In wäßriger Lösung, besonders beim Erwärmen, erfolgt Ammoniakabspaltung. Die gewöhnlichen Farbenreaktionen der Aldo- und Ketohexosen sowie der Pentosen gelingen mit Glucosamin nicht.

Darstellung der Glucosaminsäure.

Diese Säure wurde früher[1]) durch die Oxydation von bromwasserstoffsaurem Glucosamin mit Brom gewonnen. Es waren dazu mehrere Wochen nötig, die Entfernung des Bromwasserstoffs machte beträchtliche Umstände und man erhielt schließlich nur 20—40% des angewandten Glucosaminbromhydrats. Jetzt erhält man die Säure besser durch Oxydation von Glucosaminchlorhydrat mit gelbem Quecksilberoxyd[2]).

20 g Glucosaminchlorhydrat werden in 400 ccm Wasser gelöst. Zur Lösung gibt man 110 g gelbes Quecksilberoxyd. Dann wird bis zur Graufärbung des Quecksilberniederschlags unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade erhitzt und darauf noch 5 Minuten auf freier Flamme im Sieden erhalten. Der Quecksilberniederschlag wird in der Hitze abgesaugt und das heiße Filtrat unter dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Entfernen des Quecksilbersulfids wird bis zur Krystallisation unter vermindertem Druck eingedampft. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank gewinnt man die erste Portion der Glucosaminsäure in völlig weißem Zustande. Das auf 100 ccm eingeengte Filtrat wird bis zur völligen Ausfällung der Glucosaminsäure mit 96%igem Alkohol versetzt. Die zweite Fraktion ist dann schwach gelb gefärbt. Beide, 11 g betragenden, Fraktionen geben nach dem Lösen in wenig Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol ca. 10 g reiner Säure.

Beim Methylieren der Glucosaminsäure mit Dimethylsulfat und Barythydrat tritt eine Aufspaltung des Moleküls ein, bei der ein Teil in das gewöhnliche Betain umgewandelt wird, was einen Übergang von der Zuckergruppe zu einem Derivat einer Aminosäure bedeutet[3]).

Synthese des Glucosamins[4]).

Den Ausgang für die Synthese bildet das d-Arabinosimin; die Anlagerung des Ammoniaks an die d-Arabinose findet unter den von Lobry de Bruyn und van Leent[5]) beschriebenen Bedingungen statt. Die Arabinose löst sich reichlich in mit trockenem Ammoniak gesättigtem Methylalkohol, wobei sich unter Wasseraustritt Arabinosimin von der Zusammensetzung $C_3H_{11}O_4N$ bildet. Im Gegensatz zu den Ammoniakderivaten anderer Zucker, wie dem Glucoseimin[5]), Galaktoseimin[6]), Lactoseimin[6]), Maltosimin und Xylosimin[6]) ist es jedoch im ammoniakalischen Methylalkohol sehr leicht löslich. Es scheidet sich selbst nach mehrmonatelangem Stehen nicht aus. Man muß deshalb so viel trocknen Äther zusetzen, daß sich der entstehende Niederschlag nicht mehr leicht auflöst. Dann erfolgt die Krystallisation in ein paar Tagen.

Für die **Darstellung der Glucosaminsäure** werden 20 g von diesem Arabinosimin mit einem Gemisch von 10 ccm Wasser und 4,8 ccm reiner Blausäure (1 Mol.) über-

[1]) E. Fischer und Tiemann, B. *27*, 138 (1894).
[2]) H. Pringsheim und Ruschmann, B. *48*, 680 (1915).
[3]) H. Pringsheim, B. *48*, 1158 (1915).
[4]) E. Fischer und Leuchs, B. *36* 24 (1903).
[5]) Lobry de Bruyn und van Leent, Rec. *14*, 145 (1895).
[6]) Lobry de Bruyn und Franchimont, Rec. *12*, 286 (1893). de Bruyn, Rec. *14*, 98 (1895).

gossen und im verschlossenen Gefäß ½ Stunde auf 40° erhitzt. Zuerst entsteht eine dünnflüssige Lösung, die aber bald dickflüssig wird und anfängt, sich dunkel zu färben. Diese Masse wird in 100 ccm stark gekühlter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) eingetragen, 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann unter stark vermindertem Druck möglichst verdampft und der Rückstand mit überschüssigem Barytwasser wieder im Vakuum abgedampft, um Ammoniak zu entfernen. Nachdem jetzt der Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden und überschüssige Schwefelsäure und Salzsäure durch Kochen mit Bleioxyd gefällt waren, wird das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, dann im Vakuum stark konzentriert und mit Alkohol versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag ist eine dunkle, amorphe Masse. Reibt man ihn mit wenig Wasser (6 ccm) an, so gehen die sirupösen Produkte in Lösung, während die Glucosaminsäure zurückbleibt und durch Trocknen auf Ton von der dunklen Mutterlauge leicht befreit werden kann. Die Ausbeute beträgt aber nur etwa 10% des angewandten Imins.

Die **Reduktion der d-Glucosaminsäure zum d-Glucosamin** geschieht auf die übliche Weise mit Natriumamalgam. Vorher muß die Säure jedoch in das Lacton verwandelt werden; zu diesem Zweck suspendiert man 3 g der fein gepulverten Säure in 45 ccm absolutem Alkohol und leitet einen starken Strom gasförmiger Salzsäure ohne Kühlung ein, wobei der größte Teil der Substanz in Lösung geht; aber in der Regel fällt bald nachher ein farbloser, voluminöser Körper aus, der die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Bei weiterem Einleiten von Salzsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade verschwindet dieses Produkt wieder, bis schließlich klare Lösung erfolgt. Salzsäure und Alkohol werden im Vakuum abgedampft und der hinterbleibende Sirup zur Reduktion verwandt. Hierzu sind 30 g 2½%iges Amalgam erforderlich, worauf die Reduktionskraft der Lösung gegen Fehlingsche Lösung 1,12 g Traubenzucker entspricht.

Zur **Isolierung des Glucosamins** wird es nach der Vorschrift von Steudel[1]) in die Phenylisocyanatverbindung übergeführt. Hierzu wird die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht und die der angewandten Glucosaminsäure entsprechend molekulare Menge Phenylisocyanat tropfenweise unter starkem Schütteln zugesetzt, während gleichzeitig die Reaktion der Lösung durch allmähliche Zugabe von Natronlauge schwach alkalisch gehalten wird. Hierbei fällt ein amorpher Niederschlag, der außer Phenylisocyanatglucosamin etwas Diphenylharnstoff enthält, aus. Er wird nach dem Filtrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser mit 20%iger Essigsäure (auf 1 g angewandte Säure etwa 15 ccm) übergossen und auf dem Wasserbade abgedampft. Der krystallinische Rückstand läßt sich durch Auslagen mit wenig Alkohol und Aufstreichen auf Ton von schmierigen Bestandteilen befreien und besteht dann zum allergrößten Teil aus dem Anhydrid des Phenylisocyanatglucosamins. Seine Menge beträgt etwa 45% derjenigen, welche nach dem Reduktionsvermögen der Flüssigkeit hätte entstehen können. Nach dem Umkrystallisieren zuerst aus heißem Alkohol und dann aus wenig Wasser hat die Verbindung $C_{13}H_{16}O_5N_2$ den Schmelzpunkt 210—211° (unkorr.).

Chitonsäure[2]). (Chitose). Eine Lösung von 50 g salzsaurem Glucosamin in 250 g Wasser wird unter Abkühlung und kräftigem Umschütteln so lange mit frisch gefälltem Silbernitrat versetzt, bis die Lösung etwas Silber enthält. Aus der filtrierten Flüssigkeit, in welcher bereits eine kontinuierliche Entwicklung von Stickstoff stattfindet, fällt man das Silber durch vorsichtigen Zusatz von etwas Salzsäure und läßt das Filtrat bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs recht lebhafte Stickstoffentwicklung ist nach 6 Stunden nahezu beendet. Jetzt wird die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nochmals lebhaftere, aber rasch beendete Gasentwicklung eintritt. Die Lösung enthält nun Chitose, die aber noch nicht rein gewonnen werden konnte. Zur Oxydation wird die abgekühlte Lösung auf 400 ccm verdünnt und mit 110 g Brom versetzt und nach 36 Stunden nach der üblichen Weise mit Bleiweiß und nachher mit Silberoxyd aufgearbeitet.

Um daraus das Kalksalz zu gewinnen, kocht man mit reinem, überschüssigem Calciumcarbonat ½ Stunde und dampft das gelbbraune Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des chitonsauren Kalkes ein. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird abgesaugt und mit möglichst wenig kaltem Wasser solange ge-

[1]) Steudel, H. *31*, 368 (1902).

[2]) E. Fischer und Tiemann, B. *27*, 138 (1891).

waschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Man gewinnt 13 g und aus der Mutterlauge noch weitere 6 g des reinen Salzes, das über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ besitzt. Unter 10 mm Druck gelingt es, in einer durch Phosphorsäureanhydrid getrockneten Atmosphäre durch 10stündiges Erhitzen auf 110° noch 2 Moleküle Wasser auszutreiben und das Salz krystallwasserfrei von der Zusammensetzung $Ca(C_6H_9O_6)_2$ zu erhalten[1]).

Chitarsäure[2]). 10 g Glucosaminsäure werden in 60 ccm n-Salzsäure (entsprechend 1 1/1 Mol.) gelöst und zu der durch Eis gekühlten Flüssigkeit portionsweise 10 g Silbernitrat, mit wenig Wasser angeschwemmt, zugegeben. Sehr bald beginnt eine langsame, aber stetige Entwicklung von Stickstoff. Während der ersten Stunden der Reaktion ist es vorteilhaft, die Mischung auf 0° zu erhalten, später läßt man sie bei Zimmertemperatur noch 24 Stunden stehen. Am Schlusse der Operation soll die Lösung eine kleine Menge von Silber enthalten, das durch wenig Salzsäure gefällt wird; dann dampft man das Filtrat im Vakuum bei höchstens 45° ein, löst den zurückbleibenden Syrup in wenig Wasser, kocht mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion, behandelt die Flüssigkeit mit Tierkohle und verdampft auf dem Wasserbade zum Sirup. Derselbe ist braun gefärbt und scheidet bei mehrtägigem Stehen, schneller nach Impfen, hübsch ausgebildete Krystalle ab. Ausbeute 40—50%, der angewandten Glucosaminsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Salz mit 4 Mol. Krystallwasser, die aber bei 140° weggehen und den chitarsauren Kalk $Ca(C_6H_9O_6)_2$ hinterlassen. Die aus dem Kalksalz mit Oxalsäure frei gemachte Säure wurde nur in Sirupform erhalten.

Isorzuckersäure[2]) $C_6H_8O_7$. Man löst die sirupförmige Chitonsäure in der 4fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und erwärmt in einer Schale auf dem Wasserbade; bald beginnt die Entwicklung roter Dämpfe und die Oxydation verläuft so ruhig, daß man bei kleineren Mengen die Flüssigkeit ruhig abdampfen kann. Es ist ratsam, dabei stetig umzurühren. Tritt Braunfärbung der Masse ein, so muß man wieder Salpetersäure zufügen und das Abdampfen wiederholen. Bei gut geleiteter Operation erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von Salpetersäure befreit wird. Das Produkt ist ein Gemisch von Isozuckersäure und Oxalsäure. Wenn die Menge der letzteren nicht so groß ist, so läßt sie sich durch längeres Auslaugen mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Äther entfernen. Im entgegengesetzten Falle werden die beiden Säuren durch das Kalksalz getrennt. Schmp. der gereinigten Säure 184—185°.

B. Polysaccharide.

Im Anschluß an die Monosaccharide sei hier derjenigen, sich aus mehreren Monosaccharidresten zusammensetzenden Kohlenhydrate gedacht, die in krystallisierter Form gewonnen werden konnten. Bei ihrer Darstellung, wie überhaupt beim Arbeiten mit ihnen, muß man im Auge behalten, daß sie schon durch verdünnte Mineralsäuren, leicht jedenfalls in der Wärme, in die Monosaccharide gespalten werden. Man unterscheidet vier Typen[3]): den Maltosetyp mit freier Aldehydgruppe, den Trehalosetyp ohne reduzierende Eigenschaften und den Amylosetyp und Anhydrose mit Ringstruktur. Die zum Maltosetyp gehörigen Zucker haben dementsprechend auch das Vermögen mit Phenylhydrazin in Reaktion zu treten und dabei Hydrazone und Osazone zu bilden. Leider sind alle hierher gehörigen Hydrazone derartig wasserlöslich, daß sie sich zur Abscheidung der meist schwer krystallisierenden Zucker nicht eignen. Auch die Osazone sind wasserlöslich; aber diese Wasserlöslichkeit

[1]) E. Fischer und Andreae, B. *36*, 2587 (1903).
[2]) E. Fischer und Tiemann, B. *27*, 138 (1894).
[3]) Vgl. H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl. Berlin, Jul. Springer, 1923.

ist immerhin so gering, daß die Osazone der Disaccharide aus konzentrierter wäßriger Lörung auskrystallisieren. Auf Grund ihrer Wasserlöslichkeit lassen sie sich von den Osazonen der Monosaccharide trennen und dadurch gelegentlich zum Nachweis der Zucker benutzen. Die zum Trehalosetyp gehörigen Zucker, unter denen der Rohrzucker und die Raffinose die wichtigsten sind, zeichnen sich durch ein besseres Krystallisationsvermögen aus, während die Ringzucker des Amylosetyps besondere Eigenschaften besitzen, welche ihre getrennte Besprechung notwendig machen.

Die meisten der hier in Frage kommenden Kohlehydrate sind entweder als Naturprodukte selbst oder wenigstens als Abbauprodukte solcher zugänglich. Mit dieser Darstellungsweise kann die Synthese im allgemeinen nicht konkurrieren. Daneben hat uns die Synthese ein Paar Polysaccharide erschlossen, die in der Natur bisher nicht aufgefunden worden sind und die z. T. zum Maltose-, z. T. zum Trehalosetyp gehören. Auf sie müssen wir besonders eingehen und dabei auch der synthetischen Darstellung von schwefelhaltigen Kohlenhydraten gedenken, die zwar in der Natur noch keine Analoga haben, aber doch unser Interesse verdienen.

Darstellung der Disaccharide.

Zum Maltosetyp gehören die Maltose, die Isomaltose, die Gentiobiose und die Cellobiose bestehend aus zwei Glucoseresten; die Lactose und die Isolactose aus je einem Glucose- und einem Galaktoserest und die Melibiose aus einem Fructose- und einem Galaktoserest. Von diesen Zuckern ist nur die Lactose der Milchzucker in der Natur weit verbreitet. Sie wird bekanntlich aus Magermilch technisch hergestellt und ist demnach so bequem zugänglich, daß wir auf die Wiedergabe ihrer Darstellung verzichten können. Die Maltose wird aus der Stärke durch den fermentativen Abbau vermittels der Diastase gewonnen, dessen Endprodukt sie ist. Die Gentiobiose gewinnt man durch Abspaltung eines Moleküls Fructose aus der in der Natur vorkommenden Gentianose oder durch die Verknüpfung zweier Moleküle Traubenzucker auf fermentativem Wege, die Melibiose wird durch Entfernung des Fructosemoleküls aus der Raffinose erhalten, und die Cellobiose entsteht bei der Verseifung des Acetylierungsproduktes der Cellulose. Die Isomaltose und die Isolactose sind Produkte der Synthese, die wir zusammen mit den chemisch-synthetischen Produkten des Trehalosetyps der Isotrehalose, besprechen wollen. Der Rohrzucker ist entsprechend rein käuflich zu haben und auf die Darstellung der Trehalose selbst kommen wir zurück.

Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Zur Darstellung der Maltose bereitet man sich zuerst einen 10% Stärke enthaltenden homogenen Kleister, in dem man mit wenig kaltem Wasser eingerührte Stärke unter dauerndem Rühren in auf 75—80° angewärmtes Wasser einträgt, das man auf dem Wasserbade warm erhält. Zur Verzuckerung benutzt man einen durch 1stündige Extraktion mit der 10fachen Menge destillierten Wassers bereiteten Malzauszug, dessen natürliche Alkalität gegen Phenolphthalein man zu ½—⅔ mit Schwefel- oder Salzsäure absättigt, so daß er etwa neutral gegen Methylorange ist. Durch diese Neutralisation tritt eine Aktivierung der Diastase ein[1]), welche die Verzuckerung der Stärke bei einer Temperatur von 50° zu einer vollkommenen macht. Man verfolgt den Stärkeabbau durch die bei Zusatz von Jodjodkaliumlösung

[1]) Fernbach und Wolff, C. r. *142*, 1216 (1906). Maquenne und Roux, Bl. [3], *33*, 723 (1903); C. r. *142*, 124 (1906).

entstehende Färbung, welche von blau ausgehend über violett und braunrot bis zur Farblosigkeit verblaßt. Ist dies erreicht, so dampft man zum Sirup ein, und zieht mit Alkohol, in dem die Maltose relativ leicht löslich ist, aus. Aus dem Abdampfrückstande der Alkoholauszüge gewinnt man schließlich die mit einem Molekül Wasser krystallisierte Maltose in reiner Form.

Gentiobiose $C_{12} \cdot H_{22}O_{11}$.

Bourquelot und Hérissey[1]) spalteten aus der Gentianose durch schwache Hydrolyse mit 2%iger Schwefelsäure oder Invertin ein Molekül Fruetose ab und gewannen dann den Zucker durch Krystallisation aus Methylalkohol. Sehr erleichtert wird diese Art der Darstellung, wenn man vorher das gut krystallisierende Octoacetat bereitet und aus diesem, ebenso wie wir das bei der Cellobiose beschreiben werden, den Zucker zuerst durch Verseifung gewinnt[2]).

Da jedoch die Gentianose selbst ziemlich schwer zugänglich ist, scheint die neue Darstellung von Bourquelot und Hérissey[3]) mit Hilfe der Fermentsynthese bequemer. Diese Forscher fanden nämlich, daß unter dem Einfluß von Emulsin zwei Moleküle Glucose zusammentreten, wobei die Orientierung aus unbekannten Gründen so erfolgt, daß Gentiobiose entsteht. Zu diesem Zwecke wird 5%ige Traubenzuckerlösung bei Gegenwart von etwas Toluol, zweck Ausschaltung von Microorganismen, 1 Monat lang der Einwirkung des Fermentes überlassen und der nicht kondensierte Traubenzucker durch Obergärhefe vergoren. Aus 50 g Glucose und 1 g Emulsin konnten nach dem Eindampfen aus dem Sirup 8 g Gentiobiose gewonnen werden.

Melibiose $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Melibiose ist dadurch bequem zugänglich, daß sie aus der käuflichen Raffinose durch Abspaltung der Fructose gewonnen werden kann. Man kann die Spaltung mit verdünnten Mineralsäuren[4]) oder durch 2%ige Essigsäure vornehmen, besser aber vergärt man die Raffinose in ca. 10%iger Lösung bei 31° mit einer Obergärhefe vom Typus Frohberg, wobei nur Fructose abgespalten und vergoren wird[5]). Entfernt man dann die Hefe durch Filtration über einem mit wenig Kieselgur bedeckten Filter, und dampft zum Sirup ein, so krystallisiert die Melibiose aus dem mit Alkohol überschichteten Sirup bald nach Einimpfen eines Krystalls Melibiose. Ist man nicht im Besitz eines Impfkrystalls, so kann man die Melibiose mit Barythydrat ausfällen, die in Wasser aufgeschwemmte Fällung mit Kohlensäure zerlegen, darauf zum Sirup eindampfen und nun mit Alkohol versetzen. Nach und nach erfolgt dann Krystallisation. — Auf die Synthese der Melibiose gehen wir später ein.

Cellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Cellobiose wurde zuerst von Skraup und König[6]) durch Verseifung des Cellobioseoctoacetats gewonnen, das durch Acetylieren von

[1]) Bourquelot und Hérissey, C. r. *132*, 571 (1901); Bl. [3]. *29*, 363 (1903).
[2]) Zemplén, H. *85*, 399 (1913).
[3]) Bourquelot und Hérissey, C. r. *157*, 732 (1913).
[4]) Haedicke und Tollens, A. *238*, 308 (1887). Gans und Tollens, A. *249*, 223 (1888). Scheibler und Mittelmeier, B. *22*, 1678, 3118 (1889).
[5]) Bau, Ztschr. d. Vereins d. Zuckerind., *49*, 850 (1899); Ch. Z. *26*, 69 (1902). Loiseau, Ztschr. d. Vereins d. Zuckerind., *53*, 1050 (1903). Hudson und Harding, Am. *37*, 2734 (1915). [6]) Skraup und König, M. *22*, 1011 (1901).

Filtrierpapier mit einem unter Eiskühlung vermengten Gemisch von 4 Teilen Essigsäureanhydrid und ½ Teil Schwefelsäure gewonnen worden war. Bei der ursprünglichen Form der Acetylierung ließ man die Reaktionstemperatur auf ca. 105° steigen, goß dann in Eiswasser und reinigte das Cellobioseoctoacetat durch langwieriges Umkrystallisieren aus Alkohol, bis es den Schmelzpunkt 228° erreicht hatte. Die Ausbeute ist dabei schwankend, jedenfalls aber geringer als bei der Acetylierung der Cellulose in der Kälte nach Schliemann[1]) und Madsen[2]).

Darstellung von Cellobioseoctoacetat. Am besten arbeitet man nach der von H. Pringsheim und Magnus von Merkatz[3]) verbesserten Ausführung. Man trägt z. B. 50 g Watte oder Filtrierpapier in ein durch eine Kochsalzeismischung gekühltes Gemisch von 200 g Essigsäureanhydrid und 50 g konz. Schwefelsäure ein, läßt das Acetylierungsgemisch dann über Nacht im Eiswasser stehen, worauf am nächsten Tage eine Lösung der Cellulose ohne Schwarzfärbung zu einer hellgrauen sirupösen Masse eingetreten ist. Nach 6tägigem Stehen krystallisiert aus ihr das Cellobioseoctoacetat so gut wie quantitativ aus. Auf diesem Wege kommt man also direkt zu krystallisiertem Octoacetat. Man saugt es ab und kocht es einmal mit 96%igem Alkohol auf, wobei es nicht völlig in Lösung zu gehen braucht. Läßt man dann den Alkohol erkalten, so gewinnt man sofort ein Produkt, das nach der Verseifung sehr bald krystallisierte Cellobiose liefert.

Hier sei einschiebend bemerkt, daß neben diesem Acetat, das als β-Acetat bezeichnet wird, noch ein α-Acetat in stereoisomerer Form, wie wir dem schon bei der Glucose begegnet sind, vom Schmp. 196° entsteht, das aus der Cellobiose durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gewonnen werden kann[4]).

Verseifung des Zellobioseoctoacetats. Man übergießt das Octoacetat nach und nach mit der 8fachen Menge 10%iger frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge und zerdrückt es in ihr unter dauernder Kühlung mit einem Glasstabe. Dabei geht es zuerst in Lösung, dann scheidet sich das Kaliumsalz der Cellobiose aus. Man läßt noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugt schnell ab und wäscht mit etwas absolutem Alkohol nach. Dann löst man den Niederschlag in wenig Wasser, macht mit Essigsäure neutral, wärmt an, wobei etwas unverseiftes Acetat ungelöst bleibt, setzt wenig Tierkohle zu und filtriert nach der Entfärbung in der Hitze ab. Das zum Sirup verdampfte Filtrat scheidet nach dem Überschichten mit Alkohol schon nach 24 Stunden Cellobiose in einer Ausbeute bis zu 36% der angewandten Cellulose aus.

Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$.

Die Darstellung dieses besonders schön krystallisierenden Zuckers ist sehr einfach. Er kommt fertig gebildet in vielen Pilzen[5]), z. B. im Steinpilz und in besonders beträchtlichen Mengen in der Trehala-Manna[6]), dem Concon eines in Persien beheimateten Rüsselkäfers vor: man kocht mehrfach mit Alkohol aus und läßt nach Einengen auskrystallisieren. Aus der Manna gewinnt man so bis zu 20%, aus trocknem Fliegenpilz 10% und aus frischem Steinpilz bis zu 1%.

---

[1]) Schliemann, A. *378*, 366 (1910).

[2]) Madsen, Diss., Hannover 1917.

[3]) Pringsheim und v. Merkatz, H. *105*, 174 (1919).

[4]) Schliemann, Diss., Hannover 1910. Maquenne und Goodwin, Bl. [3], *31*, 1075 (1904).

[5]) Muntz, B. *6*, 451 (1873). Bourquelot, Bl. [3], *5*, 788 (1891); *11*, 353 (1899). Winterstein, B. *26*, 3094 (1893).

[6]) Berthelot, A. ch. [3], *55*, 272 (1859).

Darstellung der Tri- und Tetrasaccharide.

Unter den Trisacchariden ist bei weitem das wichtigste, die mit 5 Molekülen Wasser krystallisierende Raffinose, welche bei der Hydrolyse in je 1 Molekül Glucose, Fructose und Galaktose zerfällt. Ihr Verhalten gegenüber Obergärhefe, bei der die Fructose abgespalten und vergoren wird, während Melibiose zurückbleibt, haben wir bei der Darstellung der letzteren schon kennengelernt. Andererseits wird Raffinose durch Emulsin in Rohrzucker und Galaktose zerlegt[1]).

Die Raffinose findet sich neben dem Rohrzucker in den Zuckerrüben. Sie häuft sich in der Melasse an. Manchmal krystallisiert sie aus der Strontian-Melasse aus; man braucht sie dann nur aus Alkohol unter Zusatz von etwas Kalk umzukrystallisieren. Auch erhält man sie aus Baumwollensamen durch Extraktion mit 70%igem Alkohol Es wurde ein Acetat[2]) erhalten, das wahrscheinlich 11 Acethylreste enthält.

Darstellung der Raffinose. Am besten stellt man sie aus Baumwollsaatmehl dar[3]). 1 kg werden in 5 l Wasser aufgeschwemmt, dann wird schnell abfiltriert, da die Lösung sonst schwer filtrierbar wird. Man fällt die Eiweißstoffe mit basischem Bleiacetat, entbleit mit Schwefelwasserstoff und dampft nach Zusatz von 2 g Natriumhydrosulfit im Vakuum bis auf 25% Wassergehalt ein. Dann gibt man 2 g Barythydrat mit 8 H_2O zu und erwärmt 15 Minuten auf 80°; darauf gießt man in 1½ Teile absolutem Methylalkohol und zerreibt damit im Mörser. Das gewonnene Barytprodukt wird in 1½ l Wasser suspendiert, mit Phosphorsäure bis zur neutralen Reaktion versetzt und nach dem Entfernen des Bariumphosphates die letzten Spuren Barium mit Schwefelsäure herausgenommen. Dann wird mit 50 g Eponit, einer wirksamen Tierkohle, entfärbt, und im Vakuum wieder auf 25% Wassergehalt eingedampft. Man sättigt mit 95%igem Alkohol, der zwecks Entfernung von Salzen 0,3% Salpetersäure enthält, wozu im allgemeinen 10—15 ccm nötig sind. Nach dem Beimpfen mit Raffinosehydrat läßt man auskrystallisieren. Die Krystalle werden mit 75%igem Alkohol gewaschen. Ausbeute 40 g, die man durch nochmaliges Umkrystallisieren von der letzten Asche befreit.

Neben der Raffinose sind noch drei Trisaccharide krystallinisch erhalten worden. Zwei, die Melecitose (2 Mol. Glucose + 1 Mol. Fructose) und die Gentianose (2 Mol. Glucose + 1 Mol. Fructose) gehören zum Trehalosetyp und die Mannino-Triose (2 Mol. Galaktose + 1 Mol. Glucose) zum Mannosetyp. Ein weiteres Trisaccharid, die Rhamninotriose (2 Mol. Rhamnose + 1 Mol. Galaktose) wurde nur amorph gewonnen, weshalb die Angabe, daß sie Fehlingsche Lösung reduziert, unsicher ist.

Von diesen vier Zuckern ist nur die Gentianose einigermaßen bequem zugänglich. Man gewinnt sie aus frischen Gentiana-Wurzeln (in alten ist schon Spaltung in Gentiobiose und Fructose eingetreten) durch Reinigen des ausgepreßten Saftes mittels Alkohol, Abdampfen und langsame Krystallisation aus dem Sirup. Jetzt würde man wohl vorherige Ausfällung der Eiweißstoffe, z. B. mit kolloidalem Eisenhydroxyd vorausgehen lassen. Der in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Zucker krystallisiert in Täfelchen.

Die drei anderen Trisaccharide werden nur aus schwerer zugänglichen Ausgangsmaterialien erhalten. Es sei deshalb auf Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, S. 454 und folgende Seiten verwiesen.

Unter den Tetrasacchariden ist die Stachyose $C_{24}H_{42}O_{21} + 4\,H_2O$, (2 Mol. Galaktose + 1 Mol. Glucose + 1 Mol. Fructose) identisch mit der aus

[1]) Neuberg, Bi. Z. *3*, 526 (1907).
[2]) Scheibler und Mittelmeier, B. *23*. 1442 (1890).
[3]) Hudson und Harding, Am. *36*. 2110 (1914).

Lupinensamen dargestellten Lupeose. Durch Kefirlactase[1]), sowie durch tierische Fermente[2]) wird sie in Manninotriose und Fructose gespalten. Sie wurde zuerst von Schulze[3]) aus Lupinensamen dargestellt und von Tanret[4]) mit dem aus Stachys-Knollen (Stachis tuberifera) und aus Eschen-Manna isolierten Trisaccharid, welches Manneo-Tetrose genannt worden war, identisch befunden.

Man erhält die Stachyose nach von Planta und Schulze[5]) aus dem Stachys-Saft nach dem Reinigen mit Bleiessig, Mercurinitrat und Phosphorwolframsäure durch Abdampfen und Fällen mit Alkohol. Tanret fällt den vorher mit Bleiessig gereinigten Saft mit Barythydrat. Neuberg nimmt statt Quecksilbernitrat Mercuriacetat. Da wir eine derartige Saftreinigung und Ausfällung noch nicht beschrieben haben, sei sie hier angegeben, zumal eine solche Methode allgemeiner Natur ist, z. B. auch bei der Gewinnung der Gentianose Anwendung finden kann.

Darstellung von Stachyose. Man preßt die zerkleinerten Knollen kräftig aus, wäscht etwas mit Wasser nach, fällt den so gewonnenen Saft zuerst mit Bleiessig und dann mit Mercuriacetat, solange noch ein Niederschlag fällt, entfernt die Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff, den man darauf durch Luftdurchsaugen entfernt; dann fällt man mit Phosphorwolframsäure, solange sich ein Niederschlag bildet und entfernt den Überschuß der Säure durch Barytwasser, worauf man das schwach alkalische Filtrat zum dünnen Sirup einengt. Zu diesem wird dann abwechselnd Barytwasser und Alkohol zugefügt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach 24 Stunden wird abgenutscht, mit barythaltigem Alkohol nachgewaschen und der in einer Reibschale mit Wasser angeriebene Niederschalg durch einen lebhaften Kohlensäurestrom zerlegt. So gelingt es, alle reduzierenden Zucker zu entfernen und nach einmaliger Ausfällung mit Alkohol die Stachyose in sirupöser Form zu erhalten, aus der sie im Laufe einer Woche als kleinkrystallinischer Schlamm ausfällt, wenn man die bis zur Trübung mit Alkohol versetzte wäßrige Lösung beimpft. Die ersten Krystalle erhielten von Planta und Schulze, als sie eine ziemlich konzentrierte Lösung der Substanz in so viel Alkohol gossen, daß eine 91 Volumen-prozentige Alkohollösung entstand. Ein Teil des Zuckers schied sich sofort aus, die abfiltrierte Lösung aber lieferte nach mehrwöchentlichem Stehen harte glänzende, sich in Krusten abscheidende Krystalle.

Darstellung krystallisierter Dextrine (Polyamylosen) aus Stärke.

Von dieser neuen Körperklasse ist eine ganze Reihe dargestellt worden. Alle Vertreter enthalten keine freie Aldehydgruppe, weshalb Derivate, wie Hydrazone, Osazone, Glucoside usw. nicht darstellbar sind. Beim Zusammentritt zweier Glucosereste zur Diamylose sind zwei Moleküle Wasser unter Beteiligung der am Aldehydkohlenstoff stehenden Hydroxyle (nach der Tollenschen γ-Oxydformel) ausgetreten. Es kommen daher Ringzucker von besonderen Eigenschaften zustande, die durch die Bildung krystallisierter Jod- und Bromprodukte ausgezeichnet sind. Die Vereinigung dreier Glucosemoleküle zur Triamylose ist unter Austritt dreier Moleküle Wasser derartig erfolgt, daß auch dem dritten Glucoserest keine freie Aldehydgruppe mehr zukommt. Die anderen Vertreter sind polymere Produkte. Bisher sind die folgenden Repräsentanten dieser Körper und deren Derivate bekannt geworden.

---

[1]) Neuberg und Lachmann, Bi. Z. *24*, 174 (1910).
[2]) Bierry, Bi. Z. *44*, 446, (1912).
[3]) Schulze, B. *20*, 290 (1887); *25*, 2213 (1892); *43*, 2230 (1910).
[4]) Tanret, Bl. [3], *27*, 947 (1902); *29*, 888 (1903); [4], *13*, 181 (1913).
[5]) Planta und Schulze, B. *23*, 1692 (1890); *24*, 2705 (1891).

α-Reihe	β-Reihe
α-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3$	β-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2$
α-Tetraamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$	β-Triamylose $(C_6H_{10}O_5)_3$
α-Diamylose $(C_6H_{10}O_5)_2$	

Keines dieser Produkte wurde bisher in der Natur aufgefunden. Doch scheint ihr Vorkommen durchaus im Bereich der Möglichkeit; für die Auffindung sind die charakteristischen Jodprodukte besonders geeignet.

Darstellung der Polyamylose. Man gewinnt diese interessante Körperklasse nach den Angaben von Schardinger[1]) und mit Hilfe des von ihm entdeckten Bacillus macerans auf folgende Weise: zuerst stellt man sich sterile Kartoffelkeile in Reagenzgläsern so her, daß man auf dem Boden des Reagenzglases etwas Watte, dann etwas Kreide und dann den Kartoffelkeil bringt, den man etwa bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit Wasser überschichtet. Die Sterilisation dieser Kartoffelkeile geschieht dreimalig fraktioniert. Darauf werden sie durch Einstellung in den Thermostaten während 1 bis 2 Tage auf Reinheit geprüft. Hierauf ist zu bemerken, daß eine Verunreinigung eines Teiles der Kartoffelkeile im allgemeinen unvermeidlich ist; gerade hierin liegt eine Hauptquelle des Mißlingens der hier zu schildernden Versuche. Denn einerseits muß unter allen Umständen mit einer Reinkultur des Bacillus macerans gearbeitet werden, da die Kartoffelbakterien anders geartete, stärkespaltende Eigenschaften besitzen und anderseits eine dauernde Umimpfung des Bacillus macerans auf Kartoffeln eine Notwendigkeit ist, weil er z. B. auf Gelatine, auf der er nicht sehr gut wächst, degeneriert und seine Stärke spaltende Flüssigkeit verliert.

Ist man im Besitze der sterilen Kartoffelkeile, so beimpft man sie mit einer Öse einer alten Kultur und inkubiert bei 48°. Schon am andern Tage setzt starke Gärung ein, wodurch der Kartoffelkeil bisweilen in die Höhe gehoben wird; nach weiteren 24 Stunden beginnen die Kartoffelkeile in sich zusammenzusinken. In diesem Stadium der maximalen Entwicklung ist die Kultur zum Überimpfen bereit. Man brennt den Wattepfropfen sorgfältig ab und ebenso den Wattepfropfen des 5%igen Stärkekleisters, welchen man sich vorher am geeignetsten im Zweiliterkolben sterilisert hat. Dann faßt man den Wattepfropfen des Stärkekornes mit einer Pinzette, zieht ihn heraus, neigt das den Kartoffelkeil haltende Reagensglas, entfernt rasch seinen Wattepfropfen und faßt die am Boden der Kultur liegende Watte rasch mit einem sterilen Platinhaken, worauf man den ganzen Inhalt des Reagenzglases schnell in den Stärkekolben entleert. Für 2 l Stärkekleister verwendet man vorteilhaft zwei dicke Kartoffelkeile. Unter diesen Umständen kommt die Verflüssigung und Vergärung des Stärkekleisters bei 48° sehr bald in Gang; das ist vorteilhaft und notwendig, um irgendwelche Verunreinigungen zu unterdrücken, welche beim Überimpfen in den Stärkekolben gerissen werden können. Im allgemeinen kann man sagen, daß reine Kartoffelkeile das Gelingen des Experimentes immer verbürgen, die Gefahr der nachherigen Infektion ist verhältnismäßig gering.

Schon am andern Morgen ist die Stärke vollkommen verflüssigt, es tritt bald energische Gasabgabe ein und nach höchstens 1 Woche ist die Vergärung beendet. Man kann sich davon überzeugen, wenn man mit Jodkaliumlösung prüft. Die Farbe darf dann nur noch braunrot und in keiner Weise bläulich oder ins Violette schlagen. Ist dies der Fall, so filtriert man am besten durch einen Heißwassertrichter und dampft zuerst auf freier Flamme und nachher auf dem Wasserbade auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens ein. Hierauf überträgt man in ein gut verschließbares Gefäß, setzt einige Tröpfchen Chloroform bis zur Sättigung unter Umschütteln zu und bewahrt im Eisschrank auf. Bald beginnt sich ein krystallinischer Niederschlag abzuscheiden, der am Boden des Gefäßes absetzt. An Stelle von Chloroform kann man auch andere organsiche Lösungsmittel, die sich mit Wasser nicht mischen, wie Benzol, Toluol, Äther usw. verwenden. Eine bessere Ausbeute erzielt man nur durch niedrigsiedendes Benzin, jedoch ist der Niederschlag dann schlechter filtrierbar. Die Krystallisation ist nach 2—3 Tagen sicher vollendet, worauf an der Nutsche scharf abgesaugt und ein wenig mit Wasser nachgewaschen wird.

[1]) Schardinger, Zentralbl. f. Bakt., II. Abt., *14*, 277 (1905); *19*, 161 (1907). *22*, 98 (1909); *29*, 188 (1911).

Der bei der Nutsche verbleibende Rückstand wird nun mit 20 Teilen Wasser bis zum völligen Verdampfen des ev. noch anhaftenden Fällungsmittels, wie Chloroform, gekocht und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei ein sehr schwer filtrierbarer flimmerartiger Niederschlag aus, welchen man am besten durch Zentrifugieren entfernt; die Flüssigkeit wird hierauf bis etwa auf das 10fache ihres Volumens eingedampft und mehrere Tage im Eisschrank aufbewahrt. Es scheidet sich hierbei ein gut krystallinisches Produkt aus, welches von Schardinger zuerst als Dextrin-β bezeichnet wurde. Das Filtrat dieser Krystallisation wird so lange mit Alkohol versetzt, als noch ein Niederschlag ausfällt; dieser ist zuerst amorph, wird aber beim Stehen krystallinisch, wobei sich noch größere Krystalle an den Gefäßrändern absetzen. Dieses Produkt nannte Schardinger Dextrin-α. Das Dextrin-β wird aus wenig Wasser umkrystallisiert, während man den vorgenannten Schlamm und das Dextrin-β aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; im letzteren Falle verfährt man am besten so, daß man das Produkt etwa mit der 5fachen Menge Alkohol übergießt, den Alkohol zum Sieden bringt und allmählich heißes Wasser zur Lösung zugibt. Auf diese Weise erhält man die beste Ausbeute.

Die hier beschriebenen Produkte gehören einer neuen Gruppe von Zuckern an[1]). Sie geben nach dem Trocknen zu $C_6H_{10}O_5$ stimmende Analysenzahlen. Das Dextrin-β hat die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_6 + 9\,H_2O$ und das Dextrin-α die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_4 + 2\,C_2H_6O$. Versetzt man diese Dextrine in Wasser gelöst in der Hitze mit konzentrierter Jodkaliumlösung, so erhält man bei dem Dextrin-β ein auf braunroten Prismen krystallisierendes Jodadditionsprodukt und bei dem Dextrin-α ein in metallglänzenden dunkelgrünen Nadeln krystallisierendes Jodadditionsprodukt. Die beiden Produkte gehören zwei verschiedenen Reihen der neuen Körperklasse an, denn durch Acetylieren lassen sie sich auf die Hälfte ihres Molekulargewichtes abbauen.

Der Zuckerrest $C_6H_{10}O_5$ wurde Amylose genannt, dem Dextrin-β kommt dementsprechend der Name Hexa-Amylose, dem Dextrin-α der Name Tetra-Amylose zu. Um die Hexa-Amylose zur Triamylose abzubauen, verfährt man z. B. wie folgt:

Abbau von Hexa- zu Tri-amylose. 4 g des gepulverten trocknen Produktes werden in einem Rundkölbchen mit 20 ccm Essigsäureanhydrid versetzt; dann fügt man einige Körnchen Chlorzink zu und erwärmt auf dem Wasserbade unter Schütteln etwa ½ Stunde, wobei das Dextrin in Lösung geht. Das heiße Reaktionsprodukt wird in 1 l kaltes Wasser eingegossen; es fällt zuerst ölig aus, wird aber beim dauernden Reiben in einem Porzellanmörser unter immerwährender Erneuerung des Waschwassers nach und nach fest. Nach dem Absaugen wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet, wobei man am besten in den oberen Teil des Exsiccators in eine Schale etwas Kalihydrat in Stangen bringt. Das fein gepulverte Produkt wird in der Hitze in Toluol gelöst. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert es in rundlichen Warzen. Die Krystallisation ist in 24 Stunden beendet. Die Krystalle werden abgesaugt und in einer Schale mit Petroläther verrieben. Nach dem filtrierenden Trocknen bei 50° erhält man 5.5 g der analysenreinen Substanz, d. h. 80% der theoretischen Ausbeute. Die Analyse ergibt, daß es sich um ein Triamylose-mono-acetat handelt.

In genau der gleichen Weise erhält man aus der Tetraamylose das Diamylose-hexa-acetat mit dem einzigen Unterschiede, daß man hier zum Umkrystallisieren Benzol verwendet.

Zur **Darstellung der Triamylose** werden z. B. 2 g Triamylose-mono-acetat zuerst mit absolutem Alkohol angefeuchtet und dann mit einer eiskalten Lösung von 2 g Kalihydrat in 30 ccm absolutem Alkohol übergossen. Nach ½stündigem Stehen bei Zimmer-

[1]) H. Pringsheim und Langhans, *45*, 2533 (1912). H. Pringsheim und Eißler, B. *46*, S. 2959 (1913) und *37*, 2565 (1914). H. Pringsheim und Persch, B. *54*, 3162 (1921); *55*, 1428 (1922).

temperatur wird der Zucker abgesaugt und gut mit absolutem Alkohol gewaschen. Er wird dann in wenig kaltem Wasser gelöst, vom unverseiften Acetylprodukt durch Filtration getrennt und nach genauer Neutralisation mit Essigsäure im Wasserbade stark eingedampft. Nach 24stündigem Stehen krystallisiert die Triamylose in 90%iger Ausbeute.

In genau der gleichen Weise wird die Diamylose aus dem Diamylosehexa-acetat gewonnen, nur mit dem Unterschiede, daß man am Ende keine Krystalle aus Wasser erhält, sondern mit Alkohol fällen muß. Erst nach viermaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gewinnt man eine analysenreine Substanz.

Die Triamylose, welche der β-Reihe angehört, gibt ein dieser entsprechendes braunrotes und die Diamylose, als zugehörige der α-Reihe, ein dieser Körperklasse zukommendes dunkelgrünes Jodadditionsprodukt. Auch der Schlamm, welcher als eine Octamylose angesprochen wurde, läßt sich durch Acetylieren in die Diamylose verwandeln. Die Körper bilden des weiteren krystallinische Bromadditionsprodukte.

Verwendet man zum Acetylieren als Katalysator an Stelle von Chlorzink Schwefelsäure, so erhält man Isoprodukte, die Isotri- und Isodiamylose, welche jedoch bisher nicht in krystallinischem Zustande gewonnen werden konnten. Bezüglich ihrer Beschreibung sei auf die Originale verwiesen. Die theoretischen Schlüsse, welche aus diesem Stärkeabbau auf die Konstitution der Polysaccharide und im besonderen der Stärke gezogen wurden, ist in der vorher zitierten Monographie „Die Polysaccharide" niedergelegt.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß dieselben Produkte durch den Bacillus macerans auch aus Glykogen erhalten werden konnten[1]).

Synthetische Disaccharide.

Im vorstehenden sind wir schon der Synthese eines Disaccharids, nämlich der der Gentiobiose aus Glucose durch das Ferment Emulsin begegnet. Auf ganz ähnliche Weise versuchten E. Fischer und Armstrong[2]) schon viel früher mit Hilfe eines wäßrigen Auszuges von Kefirkörnern, der bekanntlich den Milchzucker spaltet, aus gleichen Teilen Galaktose und Glucose den Milchzucker zu synthetisieren. Sie erhielten dabei jedoch ein dem Milchzucker isomeres Disaccharid, die Isolactose, und auch diese nur im Gemisch mit noch unveränderter Galaktose und Glucose. Nach der Vergärung dieser mit Obergärhefe gewannen sie dann auch nur das Osazon der Isolactose, ohne den Zucker selbst krystallinisch erhalten zu können.

Auch die anderen synthetischen Versuche führten bisher nicht zu den reinen krystallisierten Zuckern; es wurden dazu zwei Wege eingeschlagen: einmal die Vereinigung von Chlorhalogenprodukten der Zucker, wie der Acetochlorglucose oder -Galaktose mit den Natriumverbindungen dieser Zucker, die zu Disacchariden vom Maltosetyp führte, welche sich durch die Osazone charakterisieren ließen[2]) oder die Vereinigung zweier Zuckerreste durch Schütteln von Acetobromglucose in ätherischer Lösung mit Silber-

[1]) Vgl. H. Pringsheim und St. Lichtenstein, B. *49*, 361 (1916).
[2]) E. Fischer und Armstrong, B. *35*, 3144 (1902).

carbonat, wobei neben Tetraacetylglucose das Octoacetylderivat eines neuen Disaccharids vom Trehalosetyp entstand, das Isotrehalose genannt wurde[1]). Hierbei konnte wenigstens die Octacetyl-isotrehalose in Gestalt feiner biegsamer Nädelchen gewonnen werden, während der Zucker selbst nur als amorphes Pulver zu erhalten war. Ferner gelang die Vereinigung zweier Moleküle Glucose durch starke Salzsäure zu einem Disaccharid der Isomaltose, mit der wir unsere Beschreibung beginnen wollen.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Isomaltose, welche vor 30 Jahren von Emil Fischer[2]) durch Einwirkung starker Salzsäure auf Glucose erhalten wurde, gehört zu den schwankenden Gestalten der Zuckerchemie. Unzweifelhaft sicher steht nur fest, daß unter dem Einfluß der Salzsäure aus zwei Molekülen Glucose ein Disaccharid entsteht, welches mit Bierhefe nicht vergärbar ist und das mit Phenylhydrazin ein bei höchstens 155° schmelzendes Osazon gibt, während Maltosazon bei 206° schmilzt. Doch gibt Emil Fischer[3]) selbst zu, daß die Eigenschaften des Isomaltosazons durch Vermischen mit Maltosazon derartig verändert werden, daß es nicht mehr wiedererkannt werden kann: die Hauptunterscheidung der Isomaltose von der Maltose beruht also auf ihrer Nichtvergärbarkeit durch Hefe[3]). Doch sollen sich hierbei verschiedene Hefen verschieden verhalten[4]), ein Umstand, der, nachdem wir jetzt die Verschiedenheit der Wirkung z. B. von Unter- und Obergärhefe gegenüber Raffinose kennen, genauer studiert zu werden verdient. Ob die Isomaltose, wie von Lintner und Düll[5]) angegeben wird, beim Stärkeabbau mit Malzauszug als Zwischenprodukt entsteht, ist jedenfalls noch ungewiß.

Zur **Darstellung der Isomaltose** werden 100 g reine Glucose in 400 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 bei Zimmertemperatur gelöst und 15 Stunden lang zwischen 15 und 10° gehalten. Dann wird die nur schwach braun gefärbte Flüssigkeit mit 4 kg absolutem Alkohol versetzt, von einem etwa ausgeschiedenen flockigen Niederschlag abfiltriert und mit viel Äther gefällt. Der hierbei sich reichlich ausscheidende farblose amorphe Niederschlag wird auf einem Faltenfilter gesammelt, mit Alkohol und Äther gewaschen, schnell abgepreßt und in Wasser gelöst. Darauf wird mit Soda neutralisiert, der anhaftende Alkohol und Äther nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure in der Hitze vertrieben und die abgekühlte Flüssigkeit nach Zusatz frischer Bierhefe bei 30° vergoren. Die Gärung ist nach 18 Stunden beendet.

Das aus 100 g Traubenzucker erhaltende Rohprodukt beträgt nach Entfernung der anhaftenden Mutterlauge 30—35 g. Um das Isomatosazon daraus zu gewinnen, wird es in 150 ccm Wasser gelöst, dann die noch anhaftende Salzsäure mit wenig Soda neutralisiert und die Flüssigkeit mit 20 g Phenylhydrazin und 20 g 50%iger Essigsäure versetzt und 1¼ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich nun nach den Angaben E. Fischers zuerst noch Glucosazon ab: auch das beim Erkalten aus dem Filtrat ausfallende Isomatosazon schließt noch Glucosazon ein. Es muß von diesem durch Aufnehmen mit heißem Wasser getrennt werden. Hier ist es noch eine Unklarheit in der ganzen Darstellung, da die Glucose doch mit der Hefe hätte vollkommen vergoren werden können; möglicherweise würde es dann gelingen, die Isomaltose in krystallisierter Form zu gewinnen. Zur Reinigung kann man das Isomaltosazon mehrfach aus heißem Wasser oder aus Essigäther umkrystallisieren. In letzterem Falle

---

[1]) E. Fischer und K. Delbrück, B. *42*, 2776 (1909).
[2]) E. Fischer, B. *23*, 3687 (1890). [3]) E. Fischer, B. *28*, 3024 (1895).
[4]) Bau, Ch. Z. *17*, 499 (1893).
[5]) Lintner und Düll, B. *26*, 2546 (1893).

löst man es feucht in 50 Teilen siedendem Essigäther; wird dann die Flüssigkeit unter wiederholtem Zusatz von neuem trockenem Essigäther verdampft, so daß die geringe Menge Wasser weggeht, so beginnt plötzlich die Krystallisation.

Glucosidogalaktose, Galaktosidoglucose (Melibiose), Galaktosidogalaktose[1]).

Die Darstellung der drei Disaccharide erfolgt auf die gleiche Weise. Wir begnügen uns daher mit der Beschreibung der der Galaktosidoglucose, welche mit der Melibiose identifiziert werden konnte.

Darstellung der Galaktosidoglucose (Melibiose). Zu 18 g Glucose in 90 ccm Wasser gibt man eine Lösung von 2,3 g Natrium in 70 ccm 96%igem Alkohol, dann kühlt man auf 0° ab und trägt das Gemisch unter dauernder Kühlung in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 36 g Acetochlorgalaktose in 80 ccm Alkohol. Man verwendet β-Acetochlorgalaktose[2]). Die Mengen von Wasser und Alkohol sind so gewählt, daß keine Fällung entsteht. Die klare Flüssigkeit bleibt bei Zimmertemperatur 3 Tage stehen und wird dann zur Verseifung der Acetylverbindungen mit 15 ccm Natronlauge (von 33%) versetzt. Dabei verändert sich die Farbe von Hellgelb zu Dunkelbraun. Die Verseifung pflegt in 12 Stunden bei Zimmertemperatur beendet zu sein, was man daran erkennt, daß eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt.

Die jetzt nur mehr schwach alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Essigsäure ganz schwach angesäuert, dann der Alkohol und Essigester im Vakuum abdestilliert und die dunkle, wäßrige Flüssigkeit zur Klärung einige Minuten mit Tierkohle gekocht. Zur Entfernung der Monosaccharide empfiehlt es sich auf 150 ccm zu verdünnen und mit ein paar Gramm obergäriger Bierhefe zu vergären. Man muß eine Reinkultur anwenden, da Untergärhefe das Disaccharid spaltet und vergärt. Wenn die lebhafte Gärung nach etwa 2 Tagen vorüber ist, wird die filtrierte Flüssigkeit durch Kochen vom Alkohol befreit und nach dem Abkühlen wieder mit Obergärhefe behandelt. Nach 2 Tagen sind die Monosaccharide völlig oder fast völlig gelöst. Die filtrierte Lösung wird nun mit Tierkohle gekocht, filtriert und titrimetrisch der Zucker bestimmt. Wird derselbe als Glucose berechnet, so beträgt seine Menge in der Regel 5—8 g.

Zur Darstellung des Osazon fügt man die doppelte Menge des Zuckers an Phenylhydrazin zu und verfährt wie gewöhnlich. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Osazon schon krystallinisch. Es wird durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Toluol gereinigt und schmilzt dann wie Melibiosazon bei raschem Erhitzen bei 173—174°. Spaltet man es durch die Behandlung mit Benzaldehyd in das Oson, so wird dieses durch Emulsin hydrolysiert, woraufhin die Osazone der Monosaccharide durch erneute Kondensation mit Phenylhydrazin gewonnen werden können.

Isotrehalose[3]).

Octacetyl-isotrehalose. 20 g Acetobromglucose werden in 100 ccm Äther gelöst und 10 g Silbercarbonat hinzugefügt. Die Acetobromglucose muß aus absolutem Äther umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet sein; das Silbercarbonat ist gleichfalls im Vakuum völlig getrocknet zu verwenden. Zu dem Gemisch fügt man 0,06 ccm Wasser und schüttelt auf der Maschine $^1/_4$ Stunde. Dann gibt man wieder dieselbe Menge Wasser zu, schüttelt und wiederholt die ganze Operation im ganzen fünfmal; schließlich wird noch 2 Stunden geschüttelt. Im allgemeinen ist nun die Acetobromglucose verschwunden; sollte noch eine geringe Menge vorhanden sein, so schüttelt man noch 1 Stunde unter Hinzufügung eines Tropfen Wassers. Zur Prüfung auf unveränderte Acetobromglucose verdunstet man eine Probe der ätherischen Lösung (0.2 ccm) durch einen Luftstrom, kocht den zurückbleibenden Sirup mit Wasser (1—2 ccm) auf und fügt zu der erkalteten Lösung Salpetersäure und Silbernitrat. Hierbei tritt keine Trübung ein, wenn alle Acetobromglucose verbraucht

[1]) E. Fischer und Armstrong, B. *35*, 3144 (1902).
[2]) Vgl. E. Fischer und Armstrong, *34*, 2885 (1901).
[3]) E. Fischer und K. Delbrück, B. *42*, 2776 (1909).

ist. Beim Kochen der salpetersauren Lösung dagegen erscheint gewöhnlich noch eine leichte Trübung von Halogensilber, die aber von Verunreinigungen der Acetobromglucose herrührt und vernachlässigt werden kann. Die völlige Umsetzung der Acetobromglucose ist aber unbedingt nötig, da sonst bei der folgenden Aufarbeitung mit Wasser Bromwasserstoffsäure entstehen würde, der die Acetylderivate der Disaccharide hydrolysiert. Die ätherische Lösung wird von den Silberniederschlägen abfiltriert und unter vermindertem Druck verdampft. Der zurückbleibende Sirup wird im selben Kolben mit 200 ccm kochendem Wasser übergossen und die Flüssigkeit unter weiterem Erhitzen einige Augenblicke kräftig geschüttelt, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Man gibt nun die ganze Masse in einen Erlenmeyer-Kolben, spült mit wenig kochendem Wasser nach und läßt in Eis unter häufigem Umschütteln und Rühren erkalten. Hierbei erstarr der ungelöst gebliebene Sirup zu einer spröden Masse und die wäßrige Flüssigkeit klärt sich unter Abscheidung von weißen Flocken. Nach 1stündigem Stehen filtriert man die eiskalte Flüssigkeit und bringt den bei gewöhnlicher Temperatur wieder erweichenden Rückstand in denselben Kolben zurück. Man übergießt nun mit 150 ccm kochendem Wasser, läßt unter kräftigem Rühren einige Augenblicke sieden und dann wieder in Eis erkalten. Der ausgeschiedene Körper, der nun auch bei gewöhnlicher Temperatur hart und pulverisierbar ist, wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 2.1 g, d. h. 10,5% der angewandten Acetobromglucose. Zur Reinigung löst man in wenig Alkohol und fällt mit Wasser in der Kälte, so scheidet sich der Körper zuerst ölig, nach einigem Rühren aber in weißen, amorphen Flocken ab. Diese Substanz ist jedoch nicht das wichtigste Produkt.

Dieses scheidet sich aus den verschiedenen wäßrigen Mutterlaugen beim Stehen im Eisschrank langsam in Nädelchen ab. Nach dem Umkrystallisieren aus der 50fachen Menge absolutem Alkohol schmilzt es bei 181° korr. Doch ist die Ausbeute gering, 0,5—1% der angewandten Acetobromglucose.

Zur Gewinnung der Isotrehalose wird 1 g Substanz mit 4 g Barythydrat in der üblichen Weise gespalten und schließlich ein Sirup erhalten, der den Zucker nach dem Lösen in wenig Methylalkohol und Zugabe von viel Äther in weißen amorphen Flocken ausscheidet. Ausbeute 0,4 g. Auch aus den amorphen Acetylprodukten kann ein Disaccharid erhalten werden, das aber eine geringe Drehung zeigt und offenbar ein Gemisch darstellt.

Auf analoge Weise haben Karrer, Widmer und Smirnoff[1]) durch die Vereinigung zweier Moleküle Acetodibromglucose und nachherige Verseifung zwei isomere Anhydrozucker vom Trihalosetypus gewonnen, die sie Diglucan und Isodiglucan nannten.

Glucosido-mannose[2]).

Durch Oxydation mit Benzopersäure geht das früher beschriebene (vgl. S. 217) Glucal in die 1,2-Anhydromannose über, die durch Wasseranlagerung in die Mannose umgewandelt werden kann[3]). In analoger Weise läßt sich aus der Cellobiose über das Cellobial die 5-Glucosido-1,2-anhydromannose gewinnen, welche unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in die der Cellobiose epimere 5-Glucosido-mannose übergeht.

Als Ausgangsmaterial dient das Cellobial[4]) bzw. sein Acetat. Die Reduktion der Acetobromcellose zum Cellobial geht rasch und sehr glatt vonstatten, wenn man sehr geringe Mengen Platinchlorid zersetzt: auf 30 g Acetobrom-cellose, 500 ccm 90%ige Essigsäure und 200 g Zinkstaub, 2 Tropfen einer 0,5%igen Platinlösung. Ausbeute etwa 70% der Theorie.

---

[1]) H. c. A. *4*, 796 (1921). [2]) Bergmann und Schotte, B. *54*, 1564 (1921).
[3]) Bergmann und Schotte, B. *54*, 440 (1921).
[4]) E. Fischer und v. Fodor, B. *47*, 2057 (1914).

Für die Abspaltung der Essigsäure aus dem Acetat verwendet man methylalkoholisches Ammoniak; man erhält dann nach dem Eindampfen und Auslaugen mit Essigäther in quantitativer Ausbeute ein schon fast ganz reines Cellobial.

Die Umwandlung in 5-Glucosido-mannose gestaltet sich recht einfach, wenn man auf die Isolierung des wasserempfindlichen Oxyds verzichtet. Das Cellobial wird also in etwa der 10fachen Menge Wasser gelöst, etwas über ein Mol. Benzopersäure[1]) in Essigester hinzugefügt und die beiden Schichten durch 2—3stündiges Schütteln auf der Maschine innig miteinander in Berührung gebracht, bis die wäßrige Lösung kein Brom mehr addiert. Die letztere enthält das Glucosid in nahezu reinem Zustande. Sie wird unter vermindertem Druck bis zum dünnen Sirup eingeengt, erst mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung und dann langsam mit Äther versetzt. Die anfangs amorphe Fällung wird bald krystallinisch und nach mehrtägigem Stehen hat sich das Disaccharid in hübchen, glänzenden, vielseitigen Krystallen in einer Ausbeute von 90% der Theorie abgeschieden.

Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser und dreht in wasserfreiem Zustand +10,65°. Schmp. 175—176° (korr.). Spielend löslich in Wasser; wird wie Cellobiose durch Emulsin langsam hydrolysiert.

α-Glucosido-glucose[2]).

Bei der Einwirkung des schon vorher beschriebenen Glucosylchlorides auf Glucosankalium findet eine Vereinigung der beiden Zuckerreste zum Glucosyl-glucosan statt, das seinerseits in seinem Anhydroglucoseanteil leicht ein Molekül Wasser aufnimmt und in ein Disaccharid übergeht, das große Ähnlichkeit mit der Gentiobiose zeigt. Neben geringeren Unterscheidungsmerkmalen, geht jedoch aus der Nichtspaltbarkeit des synthetischen Disaccharids durch Emulsin deutlich hervor, daß es von der Gentiobiose verschieden ist.

Zur Darstellung der α-Glucosido-glucose wird zuerst Glucosankalium bereitet, indem man in Methylalkohol gelöstes Glucosan mit methylalkoholischer Kalilauge fällt und das Kaliumsalz schnell mit Äther trocknet. Kocht man äquimolekulare Mengen Glucosankalium und Glucosylchlorid in 95% Alkohol 4 Stunden rückfließend, so bemerkt man Abscheidung von Chlorkalium, das mit etwas Harz gemischt ist. Man filtriert, dampft den größten Teil des Alkohols ab und fällt mit Äther. Die ausfallende, gefärbte Masse wird in Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht, wobei schon Wasseranlagerung stattfindet: denn beim Eindampfen im Vakuum scheidet sich das Hydrat des Disaccharids krystallinisch, ab. Bei 90° schmilzt es unter Wasserverlust und zeigt bei 187° einen richtigen Schmelzpunkt; es dreht bei 20° 10,51° nach rechts und reduziert 0.59° ausgedrückt in g-Glucose.

Tetralävoglucosan[3]). *Di- und Tetraglucosan*[4]).

Die Befähigung der Anhydrozucker zur Polymerisation wurde zuerst von Pictet am Lävoglucosan erwiesen, das in Gegenwart von Platinschwarz erhitzt in ein tetrares Produkt überging[2]). Später konnten A. und J. Pictet zeigen, daß als katalytische Substanz noch bequemer Chlorzink Verwendung finden kann. Besonders bemerkenswert war die am Glucosan gemachte Erfahrung, daß der Druck die Höhe des Polymerisationsgrades beeinflußt. Bei 15 mm Druck entstand ein Diglucosan, bei Atmosphärendruck dagegen wie beim Lävoglucosan ein Tetraglucosan.

[1]) Bayer und Villiger, B. *33*, 1569 (1900).
[2]) Pictet und Castan, H. c. A. *4*, 319 (1921).
[3]) Pictet, H. c. a. *1*, 226 (1918).
[4]) A. und J. Pictet, H. c. A. *4*, 788 (1921).

Zur Darstellung dieser Produkte erhitzt man die Anhydrozucker mit ein Paar Körnchen Chlorzink; zuerst bemerkt man ein Schmelzen. Nach und nach scheidet sich gegen 150° aus der Schmelze vom Chlorzink ausgehend das Polymerisationsprodukt aus. Beim Diglucosan bringt man die Substanz, nachdem man sie aus der wäßrigen, entfärbten Lösung mit Alkohol ausgefällt hat, aus Eisessig zur Krystallisation. Im Gegensatz zum Diglucosan ist das Tetraglucosan stark hygroskopisch und bisher nicht krystallinisch zu erhalten.

Bei Acetylieren mit Pyridin oder Natriumacetat nehmen diese Körper auf jeden Zuckerrest nur zwei Acetylreste an. Durch die Verwendung von Chlorzink kann jedoch die Aufnahme des dritten Acetyls erzwungen werden; dabei erfolgt im Gegensatz zu den Polyamylosen keine Depolymerisation[1]).

Acetyl- und Halogenacetylderivate der Disaccharide.

Schon bei der Cellobiose sind wir einem Octacetylderivat begegnet und wir haben angeführt, daß es ebenso wie die Produkte der völligen Acetylierung der Monosaccharide in zwei isomeren Formen existieren kann. Das gleiche ist nun auch bei anderen Acetyl- und Halgenacetylderivaten der Disaccharide der Fall. Die Octoacetate von Rohrzucker, Maltose und Milchzucker wurden schon von Herzfeld[2]) durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Bessere Ausbeuten erhält man wenigstens beim Milchzucker nach Schmoeger[3]), wenn man 5 g Milchzucker, 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertes Natriumacetat nicht ¾ Stunden am Rückflußkühler erhitzt, sondern die von selbst eintretende Reaktion nur durch Erhitzen auf den Siedepunkt des Anhydrids einleitet und die dabei entstehende heiße Lösung in Wasser gießt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man mit Leichtigkeit rechtswinklige Tafeln, von denen aber E. Fischer und Armstrong[4]) die Vermutung aussprechen, daß der so gewonnene Octacetylmilchzucker trotz seines schönen Aussehens ein Gemisch von zwei Isomeren sei. Wenigstens trifft das bei dem daraus erhaltenen Chloracetylprodukt zu, das, wie früher bei der Glucose beschrieben, mit flüssiger Salzsäure im geschlossenen Rohr entsteht[5]) und das durch ein Krystallisierverfahren mit Hilfe von Ligroin und Essigester in eine höhere und eine niedriger schmelzende Form getrennt werden konnte[5]). Andererseits erwies sich die auf gleiche Weise aus Octacetylmaltose gewonnene Heptacetylchlormaltose[5]) als einheitlich. Die Acetobromlactose, früher von Ditmar durch Einwirkung von Acetylbromid auf trockenen Milchzucker erhalten[6]), wird nach einer neueren Vorschrift von E. Fischer und H. Fischer[7]) folgendermaßen dargestellt:

Aceto-bromlactose $C_{26}H_{35}O_{17}Br$. 40 g Octacetyl-lactose vom Schmp. 85 bis 90°, nach Schmoeger dargestellt und zweimal aus heißem Alkohol umkrystalli-

---

[1]) H. Pringsheim und Schmalz. B. *55*, 3001 (1922).
[2]) Herzfeld, B. *13*, 267 (1880); A. *220*, 215 (1883); B. *28*, 440 (1895).
[3]) Schmoeger, B. *25*, 265 (1880).
[4]) E. Fischer und Armstrong, B. *35*, 833 (1902).
[5]) E. Fischer, B. *35*, 833 (1902). [6]) Ditmar, M. *23*, 865 (1902).
[7]) E. Fischer und H. Fischer, B. *48*, 2520 (1910).

siert, werden durch gelindes Erwärmen in 50 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur 100 ccm gesättigte Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung (käuflich bei Kahlbaum) zugefügt. Beim Abkühlen der ersten Lösung in Essigsäureanhydrid tritt manchmal Krystallisation ein; wenn dies der Fall ist, befördert man die Auflösung der Masse in dem Eisessigbromwasserstoff durch Zerkleinern und Schütteln. Für den weiteren Verlauf der Reaktion ist es gleichgültig, ob Krystallisation eingetreten war oder nicht. Die Gesamtlösung bleibt im leicht verschlossenen Gefäß $1\frac{3}{4}$ Stunden bei 15—20° stehen und wird dann unter Rühren in dünnem Strahl in 2 l Eiswasser eingegossen. Dabei entsteht ein flockiger, farbloser Niederschlag. Da er sich schwer absaugen läßt, so löst man ihn durch Schütteln mit 100 ccm Chloroform, wäscht die abgehobene Chloroformlösung zweimal mit Wasser, klärt durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium und versetzt die filtrierte Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung.

In einigen Stunden scheidet sich dann die Acetobromlactose als hübsche Krystalle ab. Ist man einmal im Besitz derselben, so kann man die Krystallisation durch Impfen sehr beschleunigen und durch Zusatz von viel Petroläther fast die ganze in Chloroform gelöste Menge krystallinisch niederschlagen. Die Krystalle werden abgesaugt, dann zuerst mit der Handpresse, darauf durch die hydraulische Presse von der Mutterlauge befreit. Die Ausbeute beträgt 33—35 g oder 80—85% der Theorie. Bei der Darstellung größerer Mengen geht man immer von 40 g aus, verarbeitet die Chloroformauszüge aber gemeinsam. Das Präparat riecht noch schwach nach Essigsäure, ist aber für weitere synthetische Zwecke direkt verwendbar und hält sich im Exsiccator über Phosphorpentoxyd. Ganz rein gewinnt man es durch rasches Umlösen aus der 10fachen Menge warmem Alkohol.

Dasselbe Verfahren eignet sich auch zur Darstellung von Aceto-bromcellobiose[1]), wie auch zu der sonst schwer zugänglicher Acetobromderivate der Monosaccharide, z. B. der β-Acetobromglucose und der Acetobromgalaktose[2]). Des weiteren kann es durch die Anwendung von Jodwasserstoffeisessig auf die Gewinnung analoger Jodprodukte umgestellt werden[2]).

Teilweise acetylierte Disaccharide sind in einheitlicher Form aus den in feuchtem Äther gelösten Heptacetylhalogenderivaten durch Schütteln mit Silbercarbonat dargestellt worden. So wurde die Heptacetylmaltose[2]) $C_{12}H_{15}O_{11}(C_2H_3O)_7$ und die Heptacetyl-cellobiose[1]) von derselben Zusammensetzung gewonnen. Die Versuche auf dem vorher bei der Darstellung der Isotrehalose geschilderten Wege mit Silbercarbonat aus der in trocknem Äther gelösten Acetobromlactose und Acetobromcellobiose Tetrasaccharide vom Trehalosetyp[1])[2]) zu erhalten, haben bisher noch zu keinen einheitlichen Produkten geführt.

Schwefel- und selenhaltige Kohlenhydrate.

Schwefel- oder selenhaltige Kohlenhydrate sind bisher in freiem Zustande in der Natur nicht vorgefunden worden. Dagegen konnte gezeigt werden[3]), daß die Thioglucose $C_6H_{11}O_5 \cdot SH$ einen Bestand des Sinigrins, eines Senfölglucosids, bildet, aus dem sie mit methylalkoholischem Kali herausgespalten und in Gestalt ihres Silbersalzes ausgeschieden werden konnte, nachdem schon vorher bei der Verseifung synthetischer Glucoside aus Thiourethanen Thioglucose-Silber erhalten worden war.

---

[1]) E. Fischer und Zemplén, B. *43*, 2537 (1910).
[2]) E. Fischer und H. Fischer, B. *43*, 2534 (1910).
[3]) Schneider und Wrede, B. *47*, 2225 (1904).

Thioglucose-Silber[1]).

$$CH_2(OH)CH(OH)\cdot \underbrace{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)CH}_{O}\cdot SAg.$$

6 g krystallisiertes Sinigrin (Merck) werden in 100 ccm über Natrium frisch destilliertem Alkohol unter Erwärmen gelöst. In die kochende Flüssigkeit wird eine Lösung von 0,564 g Kaliummetall in 10 ccm absolutem Methylalkohol gegeben. Sofort scheiden sich erhebliche Mengen von Kaliumsulfat aus. Die Reaktionsflüssigkeit wird noch 1 Minute lang im Sieden erhalten, dann läßt man abkühlen und filtriert vom Kaliumsulfat ab. Das hellbraune Filtrat wird im Vakuum stark eingeengt und aus dem Rückstande der Rest des gelöst gebliebenen Kaliumsulfates durch Zusatz von 500 ccm absolutem Alkohol gefällt. Es wird wieder abfiltriert und eine wäßrige ammoniakalische Silberlösung, bereitet aus 0,5 g Silbernitrat zugegeben. Das Silbersalz der Thioglucose fällt sofort in hellen amorphen Flocken aus, die sich unter der Flüssigkeit allmählich braun färben.

Der Versuch, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus Glucose in wasserfreiem Pyridin als Lösungsmittel zur Thioglucose zu gelangen[2]), führt zwar auch zum Silbersalz, doch war es mit dem einer Dithioglucose gemischt, in der wahrscheinlich der γ-Oxydsauerstoff der Glucose durch ein zweites Schwefelatom ersetzt war. Eine Trennung dieser Produkte ist bisher nicht beschrieben worden. Ebensowenig wurde die Thioglucose selbst bisher rein erhalten. Auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf andere Monosaccharide und Disaccharide in Pyridin konnte die Reaktion nicht bis zu einheitlichen Monothioderivaten geleitet werden[3]).

Mehr Glück hatte Schneider[4]) bei der Synthese schwefelhaltiger und selenhaltiger Disaccharide. Durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung auf Acetobromglucose und Acetobromgalaktose wurden Octacetyl-thio-isotrehalose und Octacetyl-thio-digalaktose, also Disaccharide vom Trehalosetyp gewonnen, aus denen die entsprechenden gut krystallisierenden Zucker mit einem die Monosaccharidreste verbindenden Schwefelatom erhalten werden konnten.

Octacetyl-thio-isotrehalose $C_6H_7O_5(CH_3CO)_4\cdot S\cdot C_6H_7O_5(CH_3CO)_4$. Eine Lösung von 15 g Acetobromglucose in 50 ccm absolutem Alkohol wird bei etwa 50° allmählich mit einer aus 1,4 g Kalium hergestellten alkoholischen Kaliumsulfidlösung unter Umschwenken versetzt. Nach wenigen Augenblicken beginnt zunächst die Abscheidung von Bromkalium, und bald ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei aus feinen Nädelchen erstarrt. Nach 1/4 Stunde wird die Lösung des Bromkaliums mit dem 1—2fachen Volumen Wasser versetzt, der nicht gelöste Anteil abgesaugt und erst aus der warmen Lösung in Eisessig durch Wasserzusatz gefällt, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 9,5 g.

Man kann auch direkt von der rohen Acetobromglucose ausgehen, welche durch Abdampfen des Chloroform bis zu 100° erhalten wird und zu dieser die alkoholische Kaliumsulfidlösung (berechnet auf 75% Ausbeute der Theorie an Acetobromglucose) zugeben. Die Octacetyl-thio-isotrehalose krystallisiert in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 174°.

---

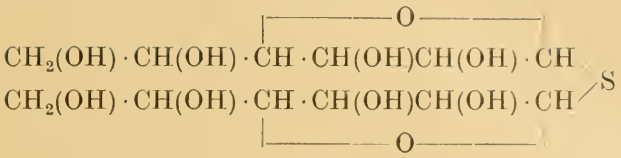
[1]) Schneider, Clibbens, Hüllweck und Steinbett, B. *47*, 1258 (1914).

[2]) Schneider, B. *49*, 1638 (1916).

[3]) Schneider und Stichler, B. *51*, 2131 (1919).

[4]) Schneider und Wrede, B. *50*, 793 (1917). Schneider und Beuther, B. *52*, 2135 (1919).

Thioisotrehalose.



Die Verseifung erfolgt mit methylalkoholischem Ammoniak[1]), wie wir das schon vorher beschrieben (vgl. S. 215) haben. Zur Reinigung wird der Zucker mit Alkohol aus seiner wäßrigen Lösung abgeschieden.

Verwendet man an Stelle des Kaliumsulfids Selenkalium, das man durch Einleiten von Selenwasserstoff, bereitet durch Zersetzen von Selenaluminium mit angesäuertem Wasser, in eine Lösung von 1,4 g Kalium und 50 ccm Alkohol dargestellt hat, so gelangt man zum entsprechenden selenhaltigen Disaccharid der Seleno-isotrehalose. Die Bedeutung dieser Körper wird vom physiologischen Standpunkte aus allerdings dadurch stark abgeschwächt, daß sie weder durch Ferment gespalten noch im Körper zerlegt werden; sie gehen unzersetzt in den Harn über.

Auf die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Pyridin aus Galaktose gewonnenen schwefelhaltigen Disaccharide von höherem Schwefelgehalt kann hier nur hingewiesen werden[2]).

Auf diesem Arbeitsgebiet hat sich dann auch Schneiders Schüler Wrede selbständig betätigt. Es gelang ihm durch Einwirkung von Kaliumdisulfid-Lösung auf Acetobromglucose das krystallisierte Octacetylderivat des Diglucosyldisulfids zu gewinnen; den Zucker selbst konnte er ebenso wie beim entsprechenden Selenderivat nicht krystallinisch erhalten[3]). Nicht glücklicher war er, als er aus Acetobromcellobiose ein schwefelhaltiges Tetrasaccharid auf dem von Schneider angegebenen Wege darzustellen versuchte[4]).

---

[1]) E. Fischer und Helferich, B. *47*, 218 (1914).
[2]) Schneider und Beuther, B. *52*, 2135 (1919).
[3]) F. Wrede, B. *52*, 1756 (1919).
[4]) F. Wrede, H. *108*, 115 (1919).

Superoxyde

bearbeitet von

Dr. **A. Sonn,**

Professor an der Universität Königsberg i. Pr.

Die organischen Super- oder Peroxyde sind als Abkömmlinge des Wasserstoffperoxyds aufzufassen, in dem je nach dem einzelnen Fall ein oder beide Wasserstoffatome durch ein- oder zweiwertige Atomgruppen oder durch die freien Valenzen ungesättigter Körper unter Aufhebung der doppelten Bindung ersetzt sind[1]). Nach dem augenblicklichen Stand der Forschung kommen als Substituenten in erster Linie die Alkyle und Säurereste in Betracht, wobei Körper von folgenden allgemeinen Formeln entstehen:

I. $RO \cdot OH$ — Alkylhydroperoxyd; $RO \cdot OR$ — Alkylperoxyd

II. $R \cdot CO \cdot O \cdot OH$ — Acylpersäure; $R \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot OC \cdot R$ — Acylperoxyd

Zwei weitere Klassen von Peroxyden sind die sauerstoffreichen Derivate der Aldehyde und Ketone vom Typus

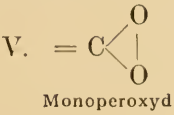
III. $R \cdot CH(O-O)(OH)(HO)HC \cdot R$ — Dialdehydperoxydhydrat; $R \cdot CH(O-O)(O-O)CH \cdot R$. — Dialdehydperoxyd

IV. $R_2 : C(O-O)(O-O)C : R_2$ — Diketondiperoxyd

$R_2 : C(O-O-O-O-C)C : R_2$ — Triketontriperoxyd

[1]) Man legt hierbei für das Wasserstoffperoxyd am besten die Formel $HO \cdot OH$ zugrunde. (Vgl. Baeyer und Villiger, B. *33*, 3387 [1900] und Willstätter und Hauenstein, B. *42*, 1842 [1909].

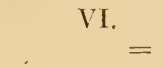
Diese Stoffe sind nicht mit den Peroxyden der Formel

V.  oder $= C = O = O$

Monoperoxyd

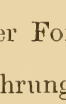
zu verwechseln, die bei der Ozonisation der die Gruppe = CO enthaltenden Körper entstehen. Diese äußerst empfindlichen Substanzen sind mit Ausnahme der Monoaldehydperoxyde bisher nur von Ozoniden bekannt und werden in ihrer Gemeinschaft besprochen werden.

Endlich sind hier noch die bei der Autoxydation ungesättigter Verbindungen auftretenden leicht zersetzlichen Substanzen vom Typus

VI.  zu erwähnen.

Nach Engler[1]) führt die Oxydation organischer Stoffe meist unter Anlagerung einer ganzen Sauerstoffmolekel zur Bildung von Peroxyden. Das erste asymmetrische Moloxyd (1) geht dabei in der Regel von selbst in das zweite (2) symmetrische über:

(1) $M = O = O \rightarrow$ (2)

Die Existenz der nach Engler und Weißberg[2]) bei der Autoxydation von Aldehyden zuerst anzunehmenden Peroxyde der Formel $R \cdot CH$  ist so wenig sichergestellt, daß auf ihre spezielle Anführung verzichtet werden kann, um so mehr als sie nach Baeyer und Villiger sofort in Acylpersäuren übergehen und vielleicht überhaupt mit ihnen identisch sind.

Das sogenannte Äthylperoxyd von Berthelot[3]), das man beim Einleiten von Luft oder Ozon in Äther erhält, ist in seiner Konstitution noch nicht aufgeklärt und bildet als solches eine Klasse für sich.[4])

Kurowski und Nissenmann[5]) haben ein Peroxyd des Propylamins $: C_3H_7 \cdot NH_3 \cdot OOH$ beschrieben. Beim Mischen von stark abgekühlten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und Propylamin scheidet sich ein in Äther unlösliches dickes Öl ab, das beim Abkühlen mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther krystallinisch wird.

Über die Oximperoxyde vgl. 2. Bd., S. 150.

Eigenschaften, Reaktionen und Spaltung der Superoxyde.

1. Physikalische Eigenschaften.

Von Alkylsuperoxyden sind bisher nur die entsprechenden Methyl- und Äthylverbindungen[6]) bekannt. Das Methylperoxyd ist ein Gas, das

[1]) Engler, Z. El. *18*, 945—49 [1912]; C. *1912*, II, 2018.

[2]) Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation (1904), S. 87. [3]) Berthelot, Bl. [2], *36*, 72 (1881).

[4]) Vgl. Clover, Am. Soc. *44*, 1107 (1922).

[5]) Kurowski und Nissenmann, *JK*. *43*. 654—55: C. *1911*, II, 269.

[6]) Baeyer und Villiger, B. *33*. 3387 (1900) und Ber. *34*, 738 (1901).

Äthylperoxyd eine bei 65° unter gewöhnlichem Druck siedende Flüssigkeit von der Konsistenz des Äthylalkohols. Die Methyl- und Äthylhydroperoxyde sind ätherartige Substanzen; das erstere war zu explosiv, als daß es näher hätte untersucht werden können, das zweite siedet bei 47—49° unter 100 mm Druck.

Die Acyl-, Diketo- und Dialdehydperoxyde sind, soweit sie isoliert wurden, feste Körper von ausgesprochenem Krystallisationsvermögen. Eine Ausnahme hiervon bilden nur das Propionyl-[1]), Butyryl-[2]) und Valerylperoxyd[2]), die als dickflüssige Öle beschrieben werden. Das Acetylperoxyd destilliert bei 65° unter 23 mm, die Benzopersäure bei 97—100° unter 15 mm. Die Monoaldehydperoxyde[3]) können im Vakuum destilliert werden, zersetzen sich dabei aber leicht unter Explosionserscheinungen.

Die 90%ige Perameisensäure[4]) ist eine farblose Flüssigkeit; sie ist leichter flüchtig als Ameisensäure. Die Peressigsäure[5]) ist eine wasserklare, glänzende Flüssigkeit. Ihr Siedepunkt dürfte bei etwa 110° liegen. (Schmp. +0,1°.) Der Schmelzpunkt der Perpropionsäure[5]) mit einem Gehalt von 99,5% wurde zu —13,5° gefunden. Von der Perbuttersäure[5]) konnte nur ein Produkt mit 95,4% Persäure erhalten werden (Schmp. —10,3°).

Peroxyde von ungesättigten aliphatischen Körpern sind rein noch nicht erhalten worden.

Die Autoxydationsprodukte[6]) der Fulvene sind weiße körnige Produkte.

Sämtliche Peroxyde werden, ausgenommen die Derivate einiger zweibasischer Säuren[7]), die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind, von den gebräuchlichen organischen Solvenzien leicht aufgenommen. Wasser löst in beträchtlicherem Umfange nur die Persäuren und die Äthyl- und Acetylperoxyde. Die Persäuren lösen sich glatt in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelsäure; die Perameisensäure[8]) ist in Chloroform, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Auf diesen verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der einseitig und beiderseitig substituierten Wasserstoffperoxyde beruht eine Methode zu ihrer Trennung. Das Äthylhydroperoxyd[9]) ist aus seinen wäßrigen Lösungen durch Ammoniumsulfat aussalzbar.

2. Reaktion, Geruch und Beständigkeit der Peroxyde.

Die Peroxyde sind mit Ausnahme der Alkylhydroperoxyde und der Persäuren neutrale Körper. Diese zeigen schwach saure Eigenschaften. Sie bilden mit den Alkalien und den Erdalkalimetallen in Wasser lösliche krystallisierende Salze. Ihre Acidität ist aber so gering, daß sie aus ihnen durch Kohlensäure abgeschieden werden können. Von dieser Regel weicht bis jetzt nur

---

[1]) Clover und Richmond, Amer. *29*, 191 (1903).
[2]) Brodie, Ann. Suppl. *3*, 200. [3]) Harries, B. *42*, 454 (1909).
[4]) J. D'Ans und Kneip, B. *48*, 1137 (1915).
[5]) D'Ans und Frey, B. *45*, 1849—51 (1915).
[6]) Engler und Weißberg, Kritische Studien usw. S. 81.
[7]) Vanino und Thiele, B. *29*, 1726 (1896).
[8]) D'Ans und Kneip, B. *48*, 1137 [1915].
[9]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 739 (1901).

das Harriessche Lävulinaldehydperoxyd[1]) ab, das ein Silbersalz gibt und bei der Titration einbasisch reagiert.

Die Acyl-, Keto- und Aldehydperoxyde sind im reinen Zustand geruchlos. Die Persäuren riechen dagegen stechend, nach Baeyer wie Chlorkalk. Die Dämpfe der Perameisensäure[2]) reizen stark die Schleimhäute und erzeugen auf der Haut schmerzhafte Entzündungen.

Leicht spaltbare Acylperoxyde zeigen infolge sekundärer Zersetzung oft ebenfalls einen scharfen Geruch. Äthylhydroperoxyd[3]) riecht wie Chlorkalk und Acetaldehyd gleichzeitig, Äthylperoxyd[4]) schwach wie Bromäthyl. Die niederen Glieder der Monoaldehydperoxyde[5]) riechen häufig stechend ozonidartig. Die unreinen Amylen-, Triäthylen- und Hexylenperoxyde[6]) haben einen stechenden Geruch. Die Fulvenperoxyde[7]) sind geruchlos.

Die Persäuren[8]) greifen Kork und Kautschuk stark an; Kork wird gebleicht. Sie oxydieren Anilin-, p-Toluidin sehr glatt zu den entsprechenden Nitrosoverbindungen, verdünnte saure Manganosalzlösungen schon in der Kälte zu Permangansäure, aber dies nur dann, wenn die Reaktion durch einen kleinen Permanganatzusatz eingeleitet wird. Ist Manganosalz im Überschuß vorhanden, oder arbeitet man mit konzentrierteren Lösungen, so scheidet sich nebenbei Braunstein ab.

Alle Superoxyde sind im trockenen Zustande mehr oder weniger starke Explosivstoffe. Die Reaktion nimmt mit der Größe der eingeführten Atomgruppen ab. Die Explosion tritt bei plötzlichem Erhitzen, Schlag oder Stoß ein. Es ist demnach beim Arbeiten mit ihnen Vorsicht geboten. Im reinen Zustand sind sie bei Ausschluß von Feuchtigkeit eine beträchtliche Zeit unzersetzt haltbar.

Die Haltbarkeit der Perameisensäure[2]) ist gering. Ein 89,9%iges Präparat hatte nach 24stündigem Stehen bei 0° nur noch 67,5%, nach weiteren 24 Stunden 60,8% Persäure. Die wäßrige Lösung der homologen Säuren[8]) ist gut haltbar, wenn sie verdünnt und rein ist. Salze, Säuren und Alkalien beschleunigen die Hydrolyse zu Säuren und Wasserstoffsuperoxyd. Gegen Katalysatoren ist sie nicht ganz unempfindlich.

Die Peressigsäure[8]) ist äußerst explosiv. Beim langsamen Erhitzen auf 110° explodiert sie mit äußerster Heftigkeit. Die Perpropionsäure[8]) verpufft bei Überhitzung nur; die Perbuttersäure[8]) verpufft noch schwächer als die Perpropionsäure, wobei teilweise Verkohlung eintritt.

Brooks[9]) hat nachgewiesen, daß Benzopersäure, Acetylperoxyd und Benzoylacetylperoxyd auf die photographische Platte einwirken. Ca. 0,1 g der Substanz wurden auf feuchtem Filtrierpapier in eine flache Krystallisierschale gebracht, die man mit einer photographischen Platte bedeckte. Acetylperoxyd rief nach 20 Minuten, Benzoylacetylperoxyd nach 45 Minuten einen deutlichen Eindruck auf der Platte hervor. Bei zu langer Exponierung wurden positive Bilder erhalten. — Auch die Harzsäuren in Kopalen beeinflussen in Verbindung mit der Autoxydation die photographische Platte.

[1]) Harries, B. *38*, 1195 (1905). [2]) D'Ans u. Kneip, B. *48*. 1137 [1915].
[3]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 738 (1901).
[4]) Baeyer u. Villiger, B. *33*, 3387 (1900). [5]) Harries, B. *42*, 446 (1909).
[6]) Engler und Weißberg, Kritische Studien usw., S. 78.
[7]) Engler und Weißberg, Kritische Studien usw., S. 81.
[8]) D'Ans und Frey, B. *45*, 1150 [1912].
[9]) Brooks, Phlp. Serie A. *4*, 451—453 [1909].

3. Qualitativer Nachweis der Peroxyde.

Alle Peroxyde

1. machen Jod aus Jodkalium frei;
2. entfärben Indigo bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure;
3. geben beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Laugen H_2O_2;
4. führen Manganacetat in MnO_2 über und
5. verwandeln Ferro- in Ferriverbindungen. Sie
6. oxydieren konzentrierte Salzsäure zu Chlor;
7. zersetzen sich mit konzentrierter Schwefelsäure häufig unter Explosion und Bildung von Dämpfen, die Jodkaliumstärkepapier bläuen und
8. werden von konzentrierter Salpetersäure nicht verändert.
9. Außerdem geben die meisten Peroxyde beim Schütteln mit Barytwasser in Tafeln krystallisierendes Bariumsuperoxyd[1]).
10. Die schwer in Wasser löslichen Peroxyde reagieren oft äußerst langsam mit Kaliumjodid. Dieser Vorgang kann durch Zusatz von die Löslichkeit erhöhenden Substanzen wie Eisessig oder Alkohol wesentlich beschleunigt werden[2]).
11. Die Ansichten über ihr Verhalten gegen Titansäure, Vanadinsäure und Permanganat sind geteilt. Nach den Versuchen von Clover und Richmond[3]) ist anzunehmen, daß jedenfalls die Persäuren und Acylperoxyde nicht mit Titan- und Vanadinsäure reagieren. Die beobachteten Färbungen wären damit auf sekundäre Bildung von H_2O_2 zurückzuführen. Dies ist wohl verständlich, wenn man bedenkt, daß die bei den genannten Proben vorhandenen größeren Mengen Mineralsäuren den Zerfall der Peroxyde stark beschleunigen und nur leicht zersetzliche Peroxyde diese Reaktion geben. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Permanganat. Nach Clover und Richmond[4]) tritt bei Zusatz von sehr wenig Permanganatlösung keine Entfärbung ein, während bei Vorherrschen des Reagenzes Reduktion beobachtet wird.

Titansäureprobe: *Das nötige Reagens erhält man nach Treadwell (Qualitative Analyse) durch Schmelzen eines Gemisches von einem Teil käuflichen Titandioxyds mit 15—20 Teilen Kaliumpyrosulfat und Lösen der erkalteten Schmelze in verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung wird schon durch die geringsten Spuren von H_2O_2 gelb gefärbt.*

Vanadinsäureprobe: *Zur Darstellung des Reagenzes erhitzt man nach Jörisson[5]) 0,1 g V_2O_5 10—15 Minuten mit 2 ccm konzentrierter H_2SO_4 im Dampfbad, gibt dann etwas Wasser hinzu und dekantiert in ein 50 ccm-Kölbchen ab, das man mit Wasser auffüllt. Die grünlich-blaue Flüssigkeit färbt sich bei Anwesenheit von Peroxyd rosa, blaurot oder braun.*

4. Unterscheidung der Peroxyde von Wasserstoffperoxyd und den Ozoniden.

Die oben aufgeführten Reaktionen werden mit sinngemäßer Auswahl auch von H_2O_2 und den Ozoniden gegeben. Die Verwechslung mit H_2O_2 ist in erster Linie dann möglich, wenn wäßrige Lösungen vorliegen. Eine Unterscheidung ist in einigen Fällen auf Grund der Chromsäureprobe mit Äther,

[1]) Brodie, Ann. Suppl. *3*, 200.
[2]) Clover und Richmond, Amer. *29*, 198 (1903).
[3]) Clover und Richmond, Amer. *29*, 186ff. (1903).
[4]) Clover und Richmond, Amer. *29*, 190 (1903).
[5]) Jörisson, C. *1903*, I, 1278.

welche die beständigeren Peroxyde nicht geben, möglich. Neben ihr kommen die Reaktionen mit Vanadinsäure und Titansäure in Betracht. Diese versagen aber sämtlich, sobald eine H_2O_2-haltige Lösung untersucht werden soll. Hier kann man noch auf folgendem Wege zum Ziele gelangen. Von den Peroxyden sind fast nur die Persäuren in Wasser löslich, während die anderen Peroxyde hiervon fast gar nicht aufgenommen werden. Es wird sich also in dem besprochenen Falle fast immer um Persäuren handeln. Diese lassen sich nun durch Schütteln ihrer Lösung mit Säureanhydriden oder Chloriden[1]) in die schwerer löslichen Peroxyde überführen, die leicht zu identifizieren sind. Man benutzt hierzu am besten Benzoylchlorid.

Schwieriger ist die Unterscheidung von Ozoniden. Wäßrige saure Lösungen schließen in der Regel die Anwesenheit von Ozoniden aus, da diese nach den bisherigen Erfahrungen fast sämtlich in Wasser unlöslich sind. Eine sichere Feststellung ist nur auf Grund eingehender Untersuchung möglich.

5. Unterscheidung von Acylperoxyden und Acylpersäuren.

Die Persäuren unterscheiden sich von den Peroxyden durch ihre größere Löslichkeit in Wasser, von dem nur das Acetylperoxyd in beträchtlichem Umfang aufgenommen wird. Außerdem reagieren die Persäuren momentan mit Kaliumjodid, während die Peroxyde nur langsam darauf einwirken. Die Persäuren können nach den Angaben im vorigen Abschnitt auch leicht durch Überführung in Peroxyde mittels Säureanhydriden oder Chloriden nachgewiesen werden.

6. Spaltung der Peroxyde.

Beim Zerfall der Peroxyde[2]) entstehen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe neben Kohlensäure. So bildet sich aus Acetylperoxyd Methan und Äthan, aus Propionylperoxyd n-Butan, Methan und wenig Propionsäureäthylester. Diese thermische Zersetzung der Peroxyde entspricht ziemlich genau der Kolbeschen Kohlenwasserstoffsynthese, so daß man nach Fichter und Krummenacher[2]) hier Peroxyde als Zwischenprodukte annehmen muß.

Beim explosiven Zerfall der Perpropionsäure[3]) entsteht bei mäßig hoher Zersetzungstemperatur im wesentlichen Alkohol und Kohlendioxyd:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_3H = CH_3CH_2OH + CO_2,$$

bei der höheren Temperatur einer energischeren Zersetzung aber bildet sich aus dem Alkohol Äthylen:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_3H = CH_2 : CH_2 + H_2O + CO_2,$$

außerdem aber in sekundärer Reaktion gesättigte Kohlenwasserstoffe, denen dann wasserstoffärmere oder sauerstoffreichere andere Produkte entsprechen müssen.

Die Acylperoxyde zerfallen[4]) beim Stehen mit Wasser nach der Gleichung:

---

[1]) Clover und Richmond, Amer. *29*, 181 (1903).
[2]) Fichter und Krummenacher, H. c. A., I. 151—162.
[3]) Fichter und Krummenacher, a. a. O.
[4]) Clover und Richmond, Amer. *20*, 181 (1903).

$$\begin{array}{lcl} R\cdot CO\cdot O & H & R\cdot COOH \text{ (Säure)} \\ \quad | + & = & \quad + \\ R\cdot CO\cdot O & OH & R\cdot COOOH \text{ (Persäure).} \end{array}$$

Die Persäure geht dann unter Bildung von H_2O_2 ebenfalls in Säure über:

$$R\cdot CO\cdot O\cdot OH + H_2O = R\cdot CO\cdot OH + H_2O_2.$$

Der erste Vorgang verläuft wesentlich schneller als der zweite. Die Zersetzung kann durch Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäuren beschleunigt werden. Bei Anwesenheit von größeren Mengen von H_2O_2 geht diesen Prozessen nach Clover und Houghton[1]) ein dritter Vorgang parallel, der durch die Gleichung

$$\begin{array}{lcl} R\cdot COO & OH & \\ \quad | + & | & = 2\,R\cdot COO\cdot OH \\ R\cdot COO & OH & \end{array}$$

seinen Ausdruck findet.

Eine gleiche Teilung erleiden die Peroxyde[2]) durch Natriumäthylat oder Natronlauge.

$$\begin{array}{lcl} R\cdot CO\cdot O & ONa & R\cdot COOONa \\ \quad | + & | & = \qquad + \\ R\cdot CO\cdot O & C_2H_5 & R\cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Einige Peroxyde der Dicarbonsäuren, wie das Bernsteinsäure- und Glutarsäureperoxyd, sind durch Kochen mit Xylol gespalten worden[3]). Hierbei entstehen neben den Grundsäuren Kohlensäure und höhere Dicarbonsäuren. Der Prozeß verläuft demnach wenigstens teilweise nach der Gleichung

$$COOH\cdot(CH_2)_2\cdot CO\cdot O\cdot O\cdot OC\cdot(CH_2)_2COOH = COOH\cdot(CH_2)_4COOH + 2\,CO_2.$$

Der Spaltungsverlauf bei anderen Peroxyden ist noch wenig untersucht worden. Nach Baeyer und Villiger[4]) zerfällt das Äthylhydroperoxyd in wäßriger Lösung in Alkohol, Essigsäure und H_2O_2; das Äthylperoxyd in Alkohol und H_2O_2[4]). Beide Stoffe werden durch Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub in Alkohol übergeführt. Auch durch katalytische Reduktion bei Gegenwart von Platin entsteht Äthylalkohol aus Diäthylperoxyd[5]). Mit Hilfe dieser gelinden Reduktionsmethode konnte Benzoperoxyd quantitativ in Benzoesäure übergeführt werden[5]). Acetonperoxyd geht nach Wolffenstein[6]) durch einstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ in Aceton und H_2O_2 über. Die Dialdehydperoxyde zerfallen nach den Versuchen von Baeyer und Villiger[7]) mit Wasser in Aldehyde und H_2O_2. Die Reaktion wird durch Zugabe von Soda oder Natriumcarbonat sehr beschleunigt. Die Monoaldehydperoxyde lagern sich leicht in die isomeren Säuren um oder bilden Aldehyd und H_2O_2.

Der Zerfall der Perameisensäure kann nach drei verschiedenen Gleichungen erfolgen:

---

[1]) Clover und Houghton, Amer. *32*, 43 (1904).
[2]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 1574 (1900).
[3]) Clover und Houghton, Amer. *32*, 60 (1904).
[4]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 739 (1901) und B. *33*, 3387 (1900).
[5]) Willstätter und Hauenstein, B. *42*, 1842 (1909).
[6]) Wolffenstein, B. *28*, 2265 (1895).
[7]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 2479 (1900).

I. $2\,H\cdot CO\cdot O_2H \rightarrow 2\,HCOOH + O_2$,
II. $HCO\cdot O_2H \rightarrow H_2O + CO_2$,

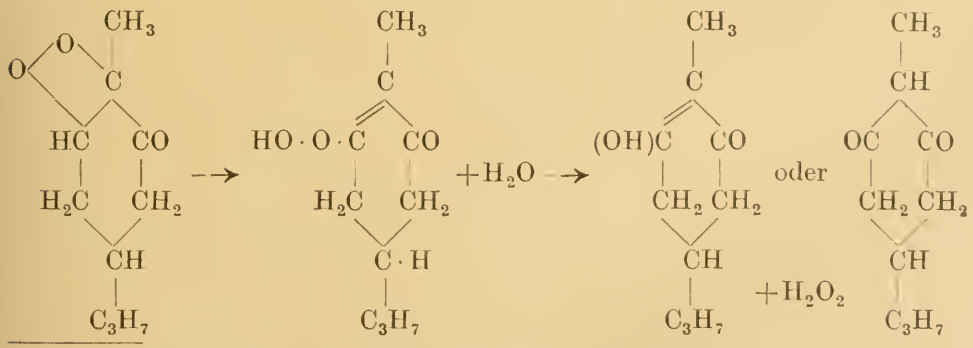
wozu bei Anwesenheit von Wasser die Hydrolyse:

III. $HCO\cdot O_2H + H_2O \rightarrow HCO\cdot OH + H_2O_2$

kommt. Die Zersetzungsprodukte Kohlendioxyd und Sauerstoff sind leicht nachzuweisen. Während die Zersetzung zu Kohlensäure im wesentlichen nur nach Gleichung II vor sich gehen kann, sind für die Sauerstoffbildung außer I noch verschiedene Reaktionen denkbar, die aber alle über III als Zwischenreaktion gehen. Bei konzentrierter Perameisensäure herrscht der Zerfall nach Gleichung II und III vor, wobei das durch II gebildete Wasser III ermöglicht. Der Zerfall nach Gleichung II läßt sich durch gewisse Katalysatoren bis zur heftigsten Explosion beschleunigen; dadurch wird es aber sehr wahrscheinlich, daß der spontane Zerfall auch so verläuft und der ganze Vorgang nur in einer Umlagerung der Perameisensäure in die ihr isomere Kohlensäure besteht. Dabei wird viel Wärme frei. Perameisensäure ist eine außerordentlich stark endotherme Verbindung; die Zerfallswärme der Perameisensäure zu Kohlensäure und Wasser beträgt rund 92 Cal. für ein Grammmolekül.

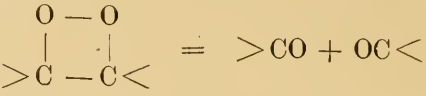
Ein direkter Zusammenhang zwischen der Natur und der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Stoffe konnte nicht gefunden werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Erscheinungen sehr abhängig sind von den Versuchsbedingungen, wie von Temperatur, Verteilungszustand und Reinheit der festen Stoffe; noch wesentlicher ist die Reinheit der Persäure. Bei der Peressigsäure wurden nur unbedeutende katalytische Zersetzungen beobachtet; natürlich geben Stoffe, die energisch von Peressigsäure oxydiert werden, zu lebhaften Reaktionen Veranlassung, die durch die dabei entwickelten großen Wärmemengen immer heftiger verlaufen.

Über den Zerfall der Peroxyde ungesättigter Körper ist nur bekannt, daß bei ihrer Spaltung H_2O_2 entsteht. Die einzigen im reinen Zustand erhältlichen Autoxydationsperoxyde, die Fulvenperoxyde, konnten bisher noch nicht abgebaut werden. Die Aufteilung erfolgt wahrscheinlich in zwei Richtungen. Einmal kann der Prozeß in der Weise vor sich gehen, wie es Engler und Weißberg[1]) zur Erklärung der von Harries und Stähler[2]) beobachteten Autoxydation des Carvons zu einem Diketon annehmen.

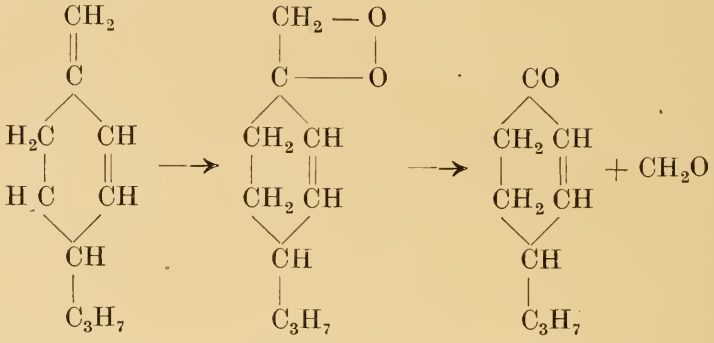


[1]) Engler und Weißberg, l. c., S. 192.
[2]) Harries und Stähler, Ann. *330*. 216 u. 264 (1904).

Andererseits liegen Tatsachen vor, die eine Spaltung nach dem Schema



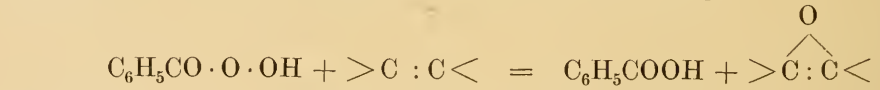
ähnlich wie bei den Ozoniden vermuten lassen. So erhielt Wallach[1]) durch Autoxydation des β-Phellandrens Isopropylhexenon, Ciamician und Silber[2]) aus Stilben Benzoësäure.



Außerdem ist bekannt, daß sich Isoeugenol[3]) wie durch Ozon auch durch Sauerstoff in Vanillin überführen läßt. Bei den angeführten drei Beispielen ist aber in keinem Falle die Isolierung des primär anzunehmenden Peroxyds möglich gewesen.

7. Oxydation organischer Verbindungen mittels organischer Superoxyde.

Prileschajew[4]) hat die Oxydationswirkung von Benzoylhydroperoxyd untersucht. Der Reaktionsverlauf zwischen Benzoylhydroperoxyd und ungesättigten Verbindungen läßt sich durch die Gleichung:



ausdrücken und führt stets zur Bildung von Benzoësäure und einem Oxyd der betreffenden Verbindung.

Das Benzoylhydroperoxyd eignet sich daher auch als Reagens auf Doppelbindungen in ungesättigten Verbindungen mit Ausnahme von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, bei denen die Reaktion anders verläuft.

D'Ans und Kneip[5]) haben die Oxydation einiger Vertreter verschiedener Klassen organischer Stoffe durch Peressigsäure untersucht. Gegenüber Caroscher Säure hat die Peressigsäure eine ganze Reihe von Vorteilen: sie kann in beliebiger Verdünnung in einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln benutzt werden, wie Wasser, Alkohol, Ester, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform usw., sie ist gut haltbar, wird in wäßriger Lösung nur langsam hydro-

[1]) Wallach, Ann. *343*, 35 (1905).
[2]) Ciamician und Silber, B. *36*, 4266 (1903).
[3]) Privatmitteilung aus der Industrie.
[4]) Prileschajew, B. *42*, 4811 (1909), vgl. dazu Lippmann, B. *43*, 464 (1910); *JK*, *43*, 609—20; C. *1911*, 268.
[5]) D'Ans und Kneip, B. *48*, 42—45 (1918).

lysiert, es kann daher auch bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden, dann ist die schwache organische Säure in den allermeisten Fällen unschädlich. Und so zeichnen sich auch die zu beschreibenden Oxydationen durch glatten Verlauf und durch die Reinheit der erhaltenen Produkte aus.

Die Oxydation von Aldehyden zu den entsprechenden Säuren durch Peressigsäure verläuft in vielen Fällen quantitativ nicht nur in bezug auf den angewandten Aldehyd, sondern auch in bezug auf die Persäure selbst. So ließen sich glatt oxydieren:

Formaldehyd, Önanthol, Benzaldehyd, Anisaldehyd, o-Rhodanbenzaldehyd unter Bildung der entsprechenden Säuren; dagegen lieferte der p-Oxybenzaldehyd Hydrochinon bzw. seine Oxydationsprodukte Chinhydron und Chinon neben Ameisensäure.

Önanthol. 10 g Önanthol wurden in Äther gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge Persäure langsam versetzt, dann am Rückflußkühler $^1/_4$ Stunde erhitzt, Äther und Essigsäure im Vakuum abdestilliert, das Destillat nochmals fraktioniert und die vereinigten Rückstände der Destillation unterworfen. Ausbeute 10 g Heptylsäure (= 87,7% der Theorie) vom Siedepunkt 223—224°.

Die Oxydation primärer Amine[1])[2]) zu Nitrosokörpern ist eine für Persäuren charakteristische Reaktion. Die Oxydation durch Peressigsäure macht beim Arbeiten in der Kälte beim Nitrosokörper halt; arbeitet man in sehr konzentrierter Lösung ohne Kühlung, so ist die Reaktion äußerst heftig und es entsteht dann auch die Nitroverbindung. Durch Variieren der Persäuremengen hat man es in der Hand, die Bildung der sekundären Oxydationsprodukte der Amine, Azo- und Azoxykörper, zu begünstigen. Es treten bei Oxydationen mit Peressigsäure relativ große Mengen von Azoxykörpern auf, während bei Anwendung von Caroscher Säure unter den gleichen Bedingungen aus Anilin nur Azobenzol erhalten wird.

Es bilden sich bei der Oxydation mit Peressigsäure nur wenig Nebenprodukte; die wenigen Hauptprodukte lassen sich gut isolieren; nur die Trennung der Azo- von den Azoxykörpern erfordert mehrere fraktionierte Krystallisationen.

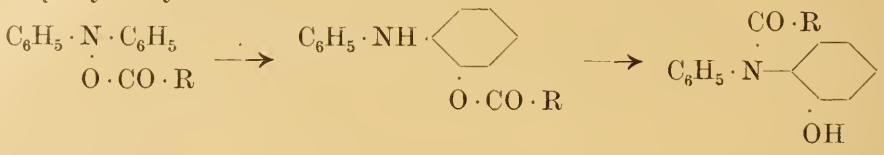
Anilin. 3 g Anilin wurden in 100 ccm Wasser nach Zusatz von 16,5 g Bicarbonat (zur Neutralisation der mit dem Oxydationsmittel eingebrachten Säure) gelöst und bei Eiskühlung mit einer Lösung von 12,5 (ber. 12,1 g) Peressigsäure von 41%, verdünnt mit 30 ccm Wasser, aus einem Scheidetrichter tropfenweise versetzt. Nach 12stündigem Stehen konnten aus dem Reaktionsgemisch 1,7 g Nitrosobenzol und 1,1 g Azoxybenzol isoliert werden. Azobenzol konnte nicht nachgewiesen werden. In einem kleinen braunen harzigen Rückstand war Chinon an dem Geruch erkenntlich. Die Ausbeute an Nitrosobenzol wird erhöht, wenn man die ganze Persäure rasch zusetzt, so daß primär gebildetes Phenylhydroxylamin sofort weiteroxydiert wird. So wurden aus 3 g Anilin 2,4 g reines Nitrosobenzol und 0,75 g Azoxybenzol erhalten.

Oxydation von Azokörpern durch Peressigsäure. Azoverbindungen werden besonders leicht zu Azoxykörpern oxydiert.

Der Azokörper wurde in Eisessig warm gelöst und bei etwa 50° mit etwa 50%iger Peressigsäure, mit etwas mehr als der berechneten Menge, oxydiert. Die Farbe der Lösung geht bald von rot in gelb über. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und der Azoxykörper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man kann die Oxydation auch in Alkohol, Chloroform oder anderen organischen Lösungsmitteln ausführen, die Oxydation verläuft aber langsamer. Die Ausbeuten waren so gut wie quantitativ.

[1]) D'Ans und Kneip, B. *48*, 42—45 (1918).
[2]) Prileschajew, B. *42*, 4814 (1909).

Gambarjan[1]) hat das Verhalten des Diphenylamins gegen Benzoyl- und Acetylsuperoxyd untersucht. Es bilden sich N-Benzoyl- bzw. N-Acetyl-o-oxydiphenylamin, wahrscheinlich durch Umlagerung des α-Acyl-β, β-diphenyl-hydroxylamins:



8. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Zur Identifizierung eines Peroxyds ist neben der Elementaranalyse die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ratsam, da die prozentuale Zusammensetzung keine Rückschlüsse auf die Bindung des Sauerstoffs im Molekül zuläßt. In allen Fällen, wo an sich nicht isolierbare Peroxyde in Lösung allein, gemischt oder zusammen mit H_2O_2 vorliegen, bietet seine Ermittlung die einzige Möglichkeit, zu Aufschlüssen über die Mengenverhältnisse der vorhandenen Stoffe zu gelangen. Die meisten der hierfür ausgearbeiteten Methoden gestatten nur den Gesamtgehalt einer Lösung an aktivem Sauerstoff zu bestimmen. Zu ihrer Benutzung ist die Einheitlichkeit der zu untersuchenden Substanz oder Lösung, vor allem aber die Abwesenheit von H_2O_2 Vorbedingung.

Sie beruhen auf der Messung

1. des durch das Peroxyd aus Kaliumjodid freigemachten Jods;
2. des von dem Peroxyd zu seiner Spaltung verbrauchten Zinnchlorürs;
3. der bei der Reduktion des Peroxyds verbrauchten Menge Wasserstoff;
4. der von dem Peroxyd oxydierten Menge von Indigoschwefelsäure.

Von Clover und Richmond und Clover und Houghton ist außerdem ein Verfahren beschrieben, das in bestimmten Fällen eine Feststellung von Säurehydroperoxyd, Säureperoxyd und H_2O_2 nebeneinander ermöglicht. Es beruht darauf, daß nach ihren Versuchen sich Wasserstoffperoxyd in stark schwefelsaurer Lösung neben den genannten Stoffen fehlerfrei titrieren läßt und die beiden Peroxyde verschieden schnell mit Kaliumjodid reagieren.

a) Bestimmung des Totalgehalts eines Peroxyds oder einer Peroxydlösung an aktivem Sauerstoff.

1. Die am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ist die Titration des von dem Peroxyde aus einer angesäuerten Lösung von Kaliumjodid freigemachten Jods durch Thiosulfat. In den Arbeiten von Clover und Richmond[2]) sowie Clover und Houghton[3]) wird ihre Ausführung in folgender Weise empfohlen:

Das Peroxyd wird nach Aufnahme in einer nicht zu großen Menge 20% Essigsäure oder die Peroxydlösung nach entsprechendem Ansäuern mit überschüssiger KJ-Lösung versetzt und bis zum völligen Zerfall des Peroxyds

[1]) Gambarjan, B. *42*, 4004 (1909).
[2]) Clover und Richmond, Amer. J. *29*, 184 (1903).
[3]) Clover und Houghton, Amer. J. *32*, 45 (1904).

stehen gelassen. Die Titration wird dann wie üblich ausgeführt. Sie kann in der Regel ohne Verzug erfolgen, wenn nur einseitig substituierte[1]) oder aus ungesättigten Körpern hervorgegangene Peroxyde[2]) vorliegen. In allen anderen Fällen ist die Jodabscheidung nicht momentan, da ihr nach Clover und Richmond erst eine Spaltung in Derivate mit einem freien Wasserstoffatom vorausgeht. Die Dauer der Zersetzung ist von der Natur des Peroxyds abhängig. Die Vollständigkeit des Prozesses läßt sich dadurch kontrollieren, daß die titrierte Lösung auch bei längerem Stehen kein Jod mehr abscheiden darf. Ist der Zerfall eines Peroxyds besonders langsam (z. B. Benzoylperoxyd), so kann er durch Verstärkung der Essigsäurekonzentration (bis zu 80%[3])) beschleunigt werden. Es ist aber alsdann eine Korrektur für das durch das Lösungsmittel ausgeschiedene Jod mittels eines entsprechenden Parallelversuchs an dem erhaltenen Wert anzubringen.

2. Nach v. Pechmann und Vanino[4]) wird der Superoxydsauerstoff quantitativ durch saure Stannochloridlösung abgespalten. Die hierauf beruhende Methode zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ist nach ihren Angaben in folgender Weise auszuführen:

Eine abgewogene Menge des Peroxyds wird in CO_2-Atmosphäre unter Erwärmen in einem gemessenen Volumen einer titrierten sauren Stannochloridlösung gelöst. Hierauf wird das nicht verbrauchte Stannochlorid mit Jodlösung zurücktitriert.

3. v. Baeyer und Villiger[5]) messen zur Ermittlung des aktiven Sauerstoffs die zur Reduktion des Peroxyds nötige Menge Wasserstoff. Zu diesem Zwecke bringen sie in ein mit einem Gasableitungsrohr versehenes Kölbchen abgewogene Mengen des Peroxyds und reinen Zinks. Durch ein Trichterrohr lassen sie alsdann Eisessig und Wasser hinzutreten und lösen das Zink durch Erwärmen auf. Nachdem dies geschehen, wird der Wasserstoff durch Wasser aus dem Apparat verdrängt. Die Differenz zwischen dem aus dem Gewicht des Zinks berechneten Wasserstoffvolumen und der Quantität des erhaltenen Wasserstoffs (aufgefangenes Volumen weniger Inhalt des Kölbchens) ist die zur Reduktion des Peroxyds benötigte Wasserstoffmenge.

Die Methode ist von ihnen nur bei den alkylierten Wasserstoffperoxyden angewandt worden.

4. Die bei der Autoxydation ungesättigter Verbindungen entstehenden Peroxyde sind äußerst unbeständig. Sie zerfallen alsbald nach ihrer Bildung unter Selbstoxydation, so daß bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nach den unter 1—3 geschilderten Methoden stets zu geringe Werte gefunden werden. Engler und Weißberg setzen der zu autoxydierenden Substanz schon während der Einwirkung des Sauerstoffs eine dem Gehalt nach bekannte Lösung von indigosulfosaurem Natrium hinzu. Dieses ist an sich gegen gewöhnlichen Sauerstoff beständig, wird aber durch den Peroxydsauerstoff in das farblose Isatin übergeführt. Das Verhältnis des von der Substanz bis zur Entfärbung des Indigos benötigten Sauer-

[1]) Clover und Richmond, Amer. J. *29*, 184 (1903).
[2]) Engler und Weißberg, B. *31*, 3046 (1898).
[3]) Clover und Richmond, Amer. J. *29*, 198 (1903).
[4]) v. Pechmann und Vanino, Ber. *27*, 1510 (1894).
[5]) v. Baeyer und Villiger, Ber. *33*, 3390 (1900).

stoffs zu der vom Indigo verbrauchten Quantität gestattet dann einen Rückschluß auf den Gehalt des gebildeten Peroxyds an aktivem Sauerstoff.

Engler und Weißberg[1]) beschreiben hierzu folgende Versuchsanordnung:

In einen mit einer engen Mündung versehenen Kolben von 300 ccm, der durch einen dickwandigen Schlauch mit einer Quecksilberbürette und einem Niveaurohr verbunden ist, werden 1 ccm der zu autoxydierenden Substanz und 50 ccm einer $^1/_{100}$ norm. neutralen indigosulfosauren Natriumlösung nebst je 5—10 ccm verdünnter H_2SO_4 und 50% Essigsäure gegeben. Man läßt alsdann unter wiederholtem Schütteln und zeitweisem Ausgleichen des Quecksilbers so lange stehen, bis der Indigo gerade entfärbt ist. Es wird alsdann die Menge des verbrauchten Sauerstoffs abgelesen und mit der vom Indigo aufgenommenen, wie oben angegeben, in Vergleich gestellt.

b) Bestimmung des aktiven Sauerstoffs von Säurehydroperoxyden, Säureperoxyden und Wasserstoffperoxyd nebeneinander.

Säureperoxyde und H_2O_2 reagieren nicht momentan mit Kaliumjodid, dagegen setzen die Säurehydroperoxyde sofort Jod in Freiheit. Liegt nun ein Gemisch von Peroxyd, Hydroperoxyd und H_2O_2 vor, in dem das Peroxyd von relativer Beständigkeit ist, so kann nach Clover und Houghton[2]) die Menge des Hydroperoxyds durch Titration des im Augenblick der Zugabe der Kaliumjodidlösung ausgeschiedenen Jods bestimmt werden. Der Umsatz muß in einer von Mineralsäure freien Lösung vor sich gehen. Ein Überschuß von KJ ist am besten zu vermeiden. Um die Dauer der Einwirkung des Kaliumjodids auf das Peroxyd vom Moment der Zugabe bis zur vollendeten Titration zu beschränken, wird die Ausführung eines Vorversuchs empfohlen.

Das Wasserstoffperoxyd läßt sich nach Versuchen der genannten Autoren in einer Peroxydlösung durch Permanganat titrieren, wenn ein großer Überschuß von Schwefelsäure vorhanden und die Lösung stark verdünnt ist. Der Gehalt ihrer titrierten Lösung an H_2SO_4 war etwa 1½—2fach normal. Das Acylperoxyd ist schließlich indirekt durch Ermittlung des Totalgehalts der Lösung an aktivem Sauerstoff und Abzug der für H_2O_2 und Säurehydroperoxyde gefundenen Werte zu bestimmen.

Diese Methode kann natürlich auf die Untersuchung eines Gemisches von Acylhydroperoxyd und Acylperoxyd bei Ausschluß von H_2O_2 eine sinngemäße Anwendung finden. Sie ist von Clover und Houghton zur Beobachtung des Zerfalls von Acetylperoxyd in Wasserstoffperoxydlösung ausgearbeitet worden.

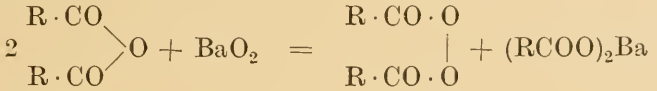
Darstellung der Peroxyde.

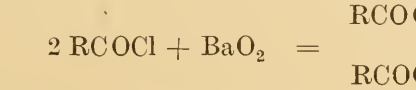
Als Hilfsmittel zur Peroxyddarstellung haben 1. Wasserstoffperoxyd, 2. Bariumsuperoxyd, 3. Carosche Säure, 4. Natriumsuperoxydhydrat, 5. Ozon und 6. gewöhnlicher Sauerstoff Anwendung gefunden. Außerdem wurde 7. das Auftreten von Peroxyden bei der Spaltung gewisser Ozonide beobachtet. (Siehe Spaltung der Ozonide.)

[1]) Engler und Weißberg, Ber. *33*, 1092 (1900).
[2]) Clover und Houghton, Amer. J. *32*, 55 (1904).

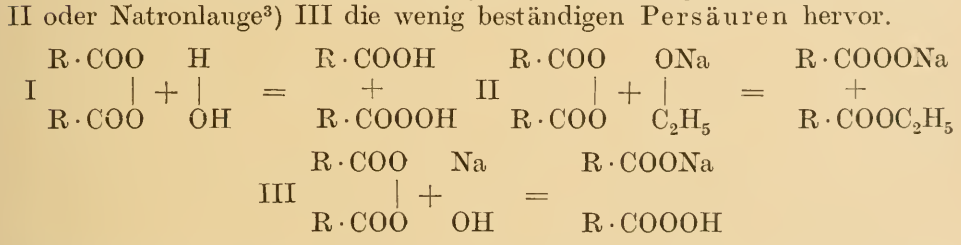
Die ein- oder beiderseitig alkylierten Derivate des H_2O_2 gewinnt man durch Ersatz der Wasserstoffatome mittels Methyl- oder Äthylsulfat[1]) in alkalischer Lösung

Die Acylperoxyde bilden sich in schwankenden Ausbeuten beim Zusammenbringen der oben unter 1 bis 4 aufgeführten Substanzen mit Säureanhydriden oder Chloriden. Die letzteren werden besonders zur Darstellung der aromatischen Peroxyde benutzt.

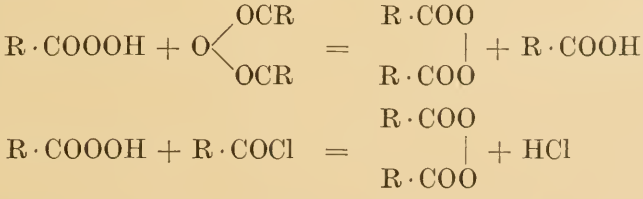




Aus ihnen gehen durch Hydrolyse I, Behandlung mit Natriumäthylat[2]) II oder Natronlauge[3]) III die wenig beständigen Persäuren hervor.



Diese können ihrerseits wieder mit Säureanhydriden oder Chloriden Peroxyde regenerieren[4]).



Die Persäuren entstehen auch intermediär bei der Autoxydation von Aldehyden[5]):

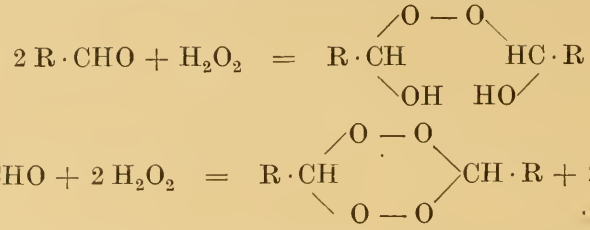
Wenn bei dem Prozeß ein Säureanhydrid zugegen ist, bilden sich nach dem vorher Gesagten Peroxyde[6]). Über die Darstellung von Persäuren durch Behandlung von Aldehyden mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gas-

---

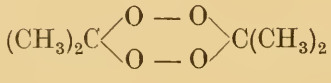
[1]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 3387 (1900) und B. *34*, 739 (1901).
[2]) Clover und Richmond, Amer. *29*, 181 (1903).
[3]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 1569 (1900).
[4]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 1581 (1900); Clover und Richmond, Amer. *29*, 181 (1903). [5]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 1581 (1900).
[6]) Nef, Ann. *298*, 284 (1897).

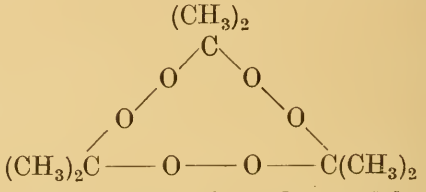
mischungen siehe D. R. P. 269937 [C. *1914*, I, 716] und D. R. P. 272738 [C. *1914*, I, 1615].

Die Dialdehydperoxyde[1]) oder Peroxydhydrate[2]) entstehen bei Einwirkung von hochprozentigem H_2O_2 oder Caroscher Säure auf Aldehyde.

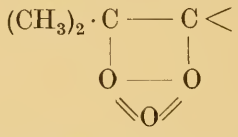


Das am besten bekannte Ketoperoxyd, das Acetonsuperoxyd, wird bei Einwirkung von H_2O_2 als Triperoxyd[3]) oder von Caroscher Säure als Diperoxyd[3]) gewonnen.

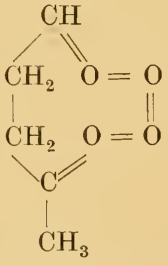




Das Diperoxyd entsteht auch häufig bei Spaltung von Ozoniden, welche die Gruppe

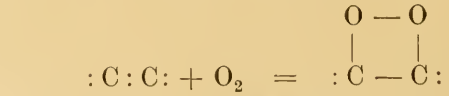


besitzen. Auf gleiche Weise wird aus dem Kautschukozonid ein Ketoaldehydperoxyd, das Lävulinaldehydperoxyd[4]),



gebildet. Die Monoaldehydperoxyde[5]) entstehen bei der direkten Einwirkung von hochprozentigem Ozon auf Aldehyde. Sie treten auch gelegentlich bei der Spaltung[6]) von Ozoniden auf.

Die Peroxyde der ungesättigten Körper wurden bis jetzt ausschließlich durch direkte Einwirkung des Sauerstoffs auf den entsprechenden Körper oder seine Lösung dargestellt.



[1]) Baeyer u. Villiger, B. *33*, 2479 (1900). [2]) Nef, Ann. *298*, 284 (1897).
[3]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 858 (1900); Wolffenstein, B. *28*, 2265 (1895).
[4]) Harries, B. *38*, 1195 (1905).
[5]) Harries u. Langheld, Ann. *343*, 345 (1905). [6]) Harries, B. *42*, 446 (1909).

Beispiele.

a) Darstellung von Peroxyden mittels H_2O_2.

Mittels H_2O_2 konnten Repräsentanten sämtlicher Klassen von Peroxyden mit Ausschluß der Monoaldehyd- und Autoxydationsperoxyde erhalten werden. Die Darstellung ist in den meisten Fällen äußerst einfach. Die Peroxyde scheiden sich in der Regel beim Schütteln der wäßrigen H_2O_2-Lösung mit den entsprechenden Ausgangsmaterialien krystallinisch ab. Die Konzentration des H_2O_2 richtet sich nach dem einzelnen Fall. Am häufigsten sind Lösungen von 8—10% verwendet worden. Die Temperatur darf während der Reaktion nicht über 30° steigen. Zur Bindung der bei der Gewinnung von Acylperoxyd nebenher entstehenden Säure wird zweckmäßig ein Zusatz von der berechneten Menge Na(OH) gemacht. Günstige Ausbeuten wurden bei den Alkylhydroperoxyden[1]), den Alkylperoxyden[2]), den aromatischen Peroxyden[3]), den Peroxyden der zweibasischen aliphatischen Säuren[4]), der Phtalmonopersäure[5]) und dem trimolekularen Acetonsuperoxyd[6]) verzeichnet.

Mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd und eines Katalysators konnte J. D'Ans[7]) aus der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure die Persäuren in hochkonzentrierter und zum Teil einer Form darstellen. Die direkte Bildung einer größeren Zahl organischer Persäuren wurde qualitativ festgestellt, dabei auch die Existenz einer Perpalmitinsäure nachgewiesen.

Die Schwefelsäure ist kein spezifischer Katalysator dieser Reaktion; Salpetersäure wirkt ebensogut, Flußsäure und Phosphorsäure langsamer, deutlich beschleunigend auch Salze wie KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $NaHSO_4$, $NaPO_3$, $Ba(NO_3)_2$.

Die Umsetzung:

$$R \cdot COOH + H_2O_2 \rightleftarrows R \cdot CO \cdot OOH + H_2O$$

führt zu einem Gleichgewichtszustand, der in 12—16 Stunden, bei Ameisensäure schon in etwa 2 Stunden, erreicht ist. Durch Destillation im Vakuum kann man zwar den Persäuregehalt dieser Gemische steigern, aber erst durch Anwendung der Säureanhydride bei Gegenwart größerer Schwefelsäuremengen erhält man so hochkonzentrierte Persäurelösungen, daß sich durch Ausfrieren oder Ausschleudern die reinen Persäuren gewinnen lassen.

Eine andere Darstellungsmethode[8]) der einfachen Persäuren besteht darin, daß man die Borsäureanhydride mit Wasserstoffsuperoxyd umsetzt, z. B.

$$B(O \cdot COCH_3)_3 + 3\,H_2O_2 = 3\,CH_3 \cdot CO \cdot O_2H + B(OH)_3$$

Zu erwähnen ist noch, daß Keten[9]) unter beträchtlicher Erwärmung, aber doch ziemlich schlecht Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Peressig-

[1]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 738 (1901).
[2]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 3387 (1900).
[3]) v. Pechmann und Vanino, B. *27*, 1510 (1894).
[4]) Clover und Houghton, Amer. *32*, 55 (1904).
[5]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 763 (1901).
[6]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 858 (1900).
[7]) D'Ans und Frey, B. *45*, 1846 (1912).
[8]) D'Ans u. Frey, B. *45*, 1851 (1912).
[9]) D'Ans u. Frey, B. *45*, 1852 (1912).

säure addiert. Diese Reaktion kann zur Darstellung von Peressigsäure nicht verwendet werden; denn das Keten reagiert sehr glatt mit gebildeter Peressigsäure weiter unter Bildung von Diacetylperoxyd:

$$CH_2:CO + H_2O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot OOH$$
$$CH_3CO \cdot OOH + CH_2:CO = CH_3 \cdot CO \cdot O_2 \cdot OC \cdot CH_3.$$

Leitet man in reine Peressigsäure Keten, so tritt Erwärmung ein, und in guter Ausbeute läßt sich aus dem Reaktionsgemisch das reine, feste Diacetylperoxyd isolieren.

Darstellung von Äthylhydroperoxyd und Äthylperoxyd[1]. Zur Darstellung von Äthylhydroperoxyd schüttelten Baeyer und Villiger 100 g Diäthylsulfat und 340 g 10,8%iges H_2O_2 in einer wegen der Sauerstoffentwicklung mit Gasabzugsrohr versehenen Flasche unter allmählicher Zugabe von 345 g 42%iger Kalilauge so lange, bis eine ausgeätherte Probe kein Diäthylsulfat mehr enthielt. Dies war nach etwa 10 Minuten der Fall. Die Temperatur wurde während des Prozesses ständig unter 30° gehalten. Nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destillierten sie die Reaktionsmasse aus dem Ölbade ab. Wenn das Destillat beim Erwärmen fast kein Jod mehr abschied, wurde aufgehört. Das Äthylhydroperoxyd ging zwischen 90 und 100° gemischt mit Wasser und Alkohol über. Nach jodometrischer Bestimmung betrug die Rohausbeute an diesem Produkt etwa 50%. Zur weiteren Konzentration dunsteten sie diese Lsöung mit überschüssiger Kalilauge im Vakuum möglichst ein, säuerten dann an und destillierten das Äthylhydroperoxyd über. Das Destillat sättigten sie mit Ammonsulfat, ätherten aus und trockneten den Auszug mit Natriumsulfat. Der beim Abdunsten des Äthers verbleibende Rest siedete bei 47—49° unter 100 mm und enthielt 87,7% Äthylhydroperoxyd. Der Rest war Alkohol, der sich nicht entfernen ließ.

Bei Anwendung von 210 g Diäthylsulfat, 250 g 12%igem H_2O_2 und 360 g 50%iger Kalilauge entsteht auf gleichem Wege **Äthylperoxyd**[2]) in einer Ausbeute von 50%. Die Verarbeitung stellte sich wesentlich einfacher, da Äthylperoxyd in Wasser ziemlich schwer löslich ist und bei 63—64° unter gewöhnlichem Druck siedet. Das Schütteln wurde unterbrochen, sobald kein H_2O_2 mehr vorhanden war. Die Trennung vom überschüssigen Diäthylsulfat erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Darstellung von Benzoylperoxyd[3]. 100 g käufliches 10%iges H_2O_2 werden so lange mit der nötigen Menge Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, bis sich der entstehende Niederschlag nicht mehr vermehrt und der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Das abfiltrierte Superoxyd wird aus kochendem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert oder nach Baeyer und Villiger[1]) durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol. Ausbeute 70%. Schmelzpunkt unscharf bei 106—108°.

Darstellung von Bernsteinsäureperoxyd[4]. 10 g Bernsteinsäureanhydrid werden allmählich unter Schütteln in 25 ccm von 7,5%igem H_2O_2 eingetragen. Die Temperatur darf hierbei nicht über 30° steigen. Die Reaktion ist nach etwa 25 Minuten beendet. Das abgeschiedene Produkt wird darauf abfiltriert, verschiedentlich mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 7,5 g. Schmelzpunkt 128° unter Zersetzung.

Darstellung von Phtalmonopersäure[5]. 50 ccm käufliches H_2O_2 (5 Mol.) werden nach Zugabe von 3,7 ccm 20%iger Natronlauge unter Eiskühlung mit 1 g Phtalsäureanhydrid geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Masse wird auf gefrorene verdünnte Schwefelsäure gegeben und ausgeäthert. Nach Waschen des Äthers mit konzentrierter Ammonsulfatlösung zur Entfernung des H_2O_2 und Trocknen mit Natriumsulfat wird im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand erstarrt krystallinisch, enthält aber etwas Phtalsäure.

---

[1]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 738 (1901); B. *33*, 3387 (1900).
[2]) Baeyer und Villiger, B. *27*, 1510 (1894).
[3]) Pechmann und Vanino, B. *27*, 1510 (1894).
[4]) Clover und Houghton, Amer. *32*, 55 (1904).
[5]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 763 (1901).

Darstellung der Perameisensäure[1]). Bei der Destillation eines Gemisches von 20 g Ameisensäure, 25 g Hydroperoxyd und 6,5 g Schwefelsäure, das 2 Stunden gestanden hatte, gelangten D'Ans und Kneip zu einer ersten Fraktion von 10,6 g mit 89,9% Perameisensäure und 2,6% Hydroperoxyd. Die zweite Fraktion von 8,6 g enthielt 74,9% Perameisensäure und 3,3% Hydroperoxyd, der Rückstand von 31,6 g 20,4% Persäure und 31,2% Hydroperoxyd. Ein Versuch, die Perameisensäure durch Ausschleudern weiter zu reinigen, hatte kein befriedigendes Ergebnis, da der Schmelzpunkt des Gemisches zu tief, bei etwa —20°, liegt und die Perameisensäure bei diesen Manipulationen rasch zersetzt wird.

Darstellung der Peressigsäure[2]). 1. Man versetzt 1 Mol. Essigsäureanhydrid allmählich und vorsichtig, unter Kühlung mit Eiswasser, mit zunächst 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd, gibt etwa 1—3% Schwefelsäure (berechnet auf $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,H_2O_2$) zu und dann das zweite Molekül Wasserstoffsuperoxyd. Die Lösung läßt man nun bei Zimmertemperatur etwa 12 Stunden stehen. Destilliert man die Lösung bei 20—30° und 10—20 mm Druck, so erhält man schließlich Destillate hochkonzentrierter Persäuren.

Beispiel. Angewandt 100 g Essigsäureanhydrid +68,15 g Wasserstoffsuperoxyd (98,45%ig) +22,35 g Schwefelsäure (= 190,5).

Erhalten: Destillat 147,56 g mit 129,79 g Peressigsäure und 0,54 g Wasserstoffsuperoxyd. Rückstand 38,67 g mit 14% Peressigsäure und 6,02% Wasserstoffsuperoxyd. Die destillierte Persäure war demnach 88%ig. Weitere fraktionierte Destillation der so direkt erhaltenen hochwertigen Säure ergab wohl ein geringes Ansteigen der Persäurekonzentration im flüchtigsten Teil, z. B. angewandt: 147 g der 88%igen Persäure, erhalten:

in der I. Vorlage	72,28 g,	89,70%ig
„ „ I. „	49,22 g,	88,00%ig
„ „ II. „	3,41 g,	94,85%ig

aber kein so günstiges Resultat, daß nach diesem Verfahren eine Gewinnung der Persäure in reinem Zustande versucht wurde. Dagegen konnte durch wiederholtes Ausfrieren und Ausschleudern in einer besonders dazu angepaßten Zentrifuge sehr leicht die reine Persäure gewonnen werden. —

Um bei der Darstellung von konzentrierten Lösungen der Peressigsäure[3]) die Bildung größerer Mengen an Diacetylperoxyd zu verhindern, läßt man zu einer kleinen Menge der nach der obigen Vorschrift bereiteten Peressigsäurelösung unter Umschwenken oder Rühren oder Kühlen mit Eiswasser aus Scheidetrichtern die berechneten Mengen an Hydroperoxyd und Essigsäureanhydrid langsam zufließen, und zwar so, daß das Hydroperoxyd stets in geringem Überschuß sei. Nach $^1/_2$stündigem Stehen ist die Umsetzung beendet. Die fast 50%ige Persäurelösung enthält kaum bestimmbare Mengen Peroxyd.

Ganz reine Marken von Essigsäureanhydrid sind reaktionsträge: man kann sie durch Zugabe einer minimalen Menge Schwefelsäure künstlich aktivieren.

Eine so dargestellte 50%ige Lösung von Peressigsäure ist ausgezeichnet haltbar, nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur im Tageslicht war eine Abnahme des Persäuregehalts nicht nachweisbar.

2.[4]) Borsäure-essigsäureanhydrid[5]) (50 g) wurde mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd (27,6 g; 98,45prozentig) tropfenweise versetzt unter Kühlung mit Eiswasser. Die erhaltene breiige Masse wurde mit einem Glasstab öfters umgearbeitet und nach 14stündigem Stehen im Vakuum destilliert. Erhalten wurden 51,14 g Destillat mit 94,85% Peressigsäure und 0,93% Wasserstoffsuperoxyd. Ausbeute an Peressigsäure: 79% der Theorie.

Darstellung von hochprozentigem H_2O_2[6]). Nach Wolffenstein muß käufliches H_2O_2, um zur Darstellung von hochkonzentriertem H_2O_2 geeignet zu sein, folgende Bedingungen erfüllen. Es muß frei sein

1. von alkalisch reagierenden Verbindungen.
2. von jeder Spur von Schwermetallen,
3. von festen Körpern jeder Art, auch indifferenten, wie Staub.

---

[1]) D'Ans u. Kneip, B. *48*, 1137 (1915). [2]) D'Ans u. Frey, B. *45*, 1848 (1912).
[3]) D'Ans u. Kneip, B. *48*, 1141 (1915). [4]) D'Ans u. Frey, B. *45*, 1852.
[5]) Pictet, B. *36*, 2219 (1903). [6]) Wolffenstein, B. *27*, 3307 (1897).

Durch einfaches Eindunsten im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur kann ein diesen Ansprüchen genügendes H_2O_2 auf 40—50% konzentriert werden. Zur weiteren Steigerung des Gehalts wird mit Äther extrahiert, der fast nur H_2O_2 löst. Die Konzentration steigt hierdurch auf ca. 70%. Mittels wiederholter fraktionierter Destillation im Vakuum läßt sich dann aus diesem 99% H_2O_2 darstellen. Es siedet bei 81—85° unter 68 mm Druck. Zu der Darstellung sind neue Gefäße zu verwenden, da Kratzer bereits den Zerfall des H_2O_2 katalytisch beschleunigen.

Es ist mit äußerster Vorsicht zu arbeiten, da leicht Explosionen eintreten.

b) Darstellung von Peroxyden mittels Bariumperoxyd.

Das Bariumperoxyd ist zuerst von Brodie[1]) zur Darstellung von Acylperoxyden verwandt worden. Sein Verfahren wurde von Clover und Richmond[2]) verbessert. Es liefert gute Ausbeuten an aliphatischen Acylperoxyden.

Darstellung von Acetylperoxyd nach Clover und Richmond[3]). 22,5 g reines BaO_2 werden unter Kühlung einige Minuten mit 30 ccm käuflichem H_2O_2 geschüttelt und diese Aufschlämmung während 5 Minuten in eine Lösung von 20 g Essigsäureanhydrid in 100 ccm Äther eingetragen. Darauf wird die Reaktionsmasse unter Kühlung mit Eis etwa 15 Minuten bis zum Verschwinden des BaO_2 geschüttelt. Der abgetrennte Äther wird getrocknet und im Vakuum bis auf eine kleine Menge eingedampft. iese wird in Ligroin gegeben, woraus sich das Peroxyd bei starker Kühlung krystallinisch abscheidet. Ausbeute 8,8 g = 76%. Von einem vollständigen Abdunsten des Äthers wird abgeraten, da dabei leicht Explosionen eintreten. Es kann auch weniger reines BaO_2 benutzt werden, wenn ein entsprechender Überschuß genommen wird.

Darstellung von Bariumsuperoxyd. Siehe H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele aus der unorg. Experim. Chemie, S. 94.

c) Darstellung von Peroxyden mittels Caroscher Säure[4]).

Die Carosche Säure ist von Baeyer und Villiger zur Darstellung von Acetondiperoxyd[4]) und Aldehydperoxyden[5]) benutzt worden. Die Anwendung erhellt aus folgenden Beispielen.

Darstellung von Dichloralperoxyd[5]). 5 g Chloral werden zu einer kalten Mischung von 10 g Kaliumpersulfat und 50 g konzentrierter Schwefelsäure gegeben und stehen gelassen. Nach 3 Stunden gießt man den entstandenen Krystallbrei auf Eis und äthert aus. Die beim Abdampfen des Äthers im Vakuum verbleibende Masse wird zur Entfernung von Chloralhydrat mit Wasser verrieben und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit möglichst wenig Äther aufgenommen und mit Ligroin gefällt. Alsdann wird es aus warmem Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 122°.

Darstellung von Benzaldehydsuperoxyd[6]). 50 g 2,6%iges H_2O_2 werden mit 50 g Alkohol und 200 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt und unter Kühlung 7,5 g Benzaldehyd hinzugegeben. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung. Später scheiden sich Kristalle ab. Diese werden abfiltriert und nach Waschen mit Wasser und Alkohol aus Chloroform mit Methylalkohol gefällt. Schmelzpunkt 202° unter Zersetzung.

Darstellung der Caroschen Säure. Vgl. 2. Bd., S. 51 u. 91.

d) Darstellung von Peroxyden mittels Natriumsuperoxydhydrat.

v. Pechmann und Vanino[7]) und Vanino und Thiele[8]) haben mit Natriumsuperoxydhydrat hochmolekulare Peroxyde von zweibasischen Säuren

---

[1]) Brodie, Ann. Suppl. *3*, 200. [2]) Clover u. Richmond, Amer. *29*, 182 (1903).
[3]) Clover und Richmond, Amer. *29*, 182 (1903).
[4]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 124 (1900).
[5]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 2479 (1900). [6]) B. *33*, 2484 (1900).
[7]) v. Pechmann und Vanino, B. *27*, 1510 (1897).
[8]) Vanino und Thiele, B. *29*, 1724 (1899).

erhalten. Sie geben für die Anwendung und Darstellung des Reagenzes folgende Vorschrift:

Das als Ausgangsmaterial bestimmte Säurechlorid wird unter starker Kühlung in die Lösung der berechneten Menge Natriumsuperoxydhydrat in Eiswasser eingetragen oder das in einer 10% Natriumacetatlösung aufgenommene Natriumsuperoxydhydrat wird allmählich zu der berechneten Menge Säurechlorid gegeben.

Das nötige **Natriumsuperoxydhydrat** erhält man durch Eingießen von 10% H_2O_2 in die Auflösung einer berechneten Menge Natrium in der vierfachen Menge Alkohol. Trocknes weißes Pulver.

Nach D. R. P. 229572[1]) werden sauerstoffreiche Salze in fester Form gewonnen, indem man die zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd verwendbaren Superoxyde auf eine Säure einwirken läßt unter Ausschluß jedes Lösungsmittels für Wasserstoffsuperoxyd. Die Säuren können durch Ester ersetzt werden.

e) Darstellung von Persäuren aus Peroxyden.

Zu der Persäure[2]) kann man durch Aufspaltung der Peroxyde mittels Natriumäthylat gelangen[2]).

Darstellung von Benzoylhydroperoxyd[2]). Die ätherische Lösung von Dibenzoylperoxyd wird mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Es scheidet sich das Natriumsalz der Persäure ab, während Benzoësäureester in Lösung bleibt. Der Äther wird mit der zur Aufnahme gerade nötigen Menge Wasser geschüttelt. Die mehrfach mit reinem Äther ausgezogene Lösung wird angesäuert und die Persäure mit Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Chloroform im CO_2-Strom im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand krystallisiert, enthält aber etwas Benzoësäure.

f) Darstellung von Monoperoxyden.

Die Monoperoxyde der Ozonide werden in Gemeinschaft mit diesen abgehandelt (S. 271). Monoaldehydperoxyde[3]) erhält man durch direktes Einleiten von hochprozentigem Ozon in den Aldehyd.

g) Autoxydation.

Autoxydationserscheinungen unter Bildung von Peroxyden wurden bisher nur bei ungesättigten Körpern und Aldehyden beobachtet. Zur Autoxydation werden die Substanzen auf eine große Oberfläche verteilt der Luft ausgesetzt oder für sich bezw. in Lösung mit Sauerstoff so lange geschüttelt, als noch Aufnahme erfolgt. Die einzigen Peroxyde ungesättigter Körper, welche bisher im Zustande chemischer Reinheit erhalten wurden, sind die von Engler und Weißberg[4]) dargestellten Fulvenperoxyde. Die Peroxyde der Aldehyde können nicht direkt isoliert werden, lassen sich aber durch Zugabe von Säureanhydriden abfangen, wobei Acylperoxyde[5]) entstehen.

Autoxydation unter gleichzeitiger Spaltung des Peroxyds wurde von Harries und Stähler[6]) beim Schütteln von Carvon mit wäßriger

[1]) C. 1911, I, 273. [2]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 1569 (1900).
[3]) Harries und Langheld, Ann. *343*, 345 (1905).
[4]) Engler und Weißberg, Kritische Studien usw., S. 82.
[5]) Nef, Ann. *298*, 284 (1877). Siehe auch Freer und Novy, Amer. *27* (1902).
[6]) Harries und Müller, Ann. *330*, 216, 266 (1902). Siehe auch Engler und Weißberg, l. c., S. 192.

Bariumhydroxydlösung in Luft und von Wallach[1]) beim Schütteln von β-Phellandren mit Wasser in Sauerstoffatmosphäre festgestellt.

Darstellung von Dimethylfulvenperoxyd[2]). Dimethylfulven wird in einer 5—7%igen Benzollösung mit Sauerstoff oder Luft geschüttelt, so lange wie noch etwas aufgenommen wird, was ungefähr 4—6 Tage dauert. Der entstandene Niederschlag wird darauf abgesaugt oder besser das Ganze mit Äther gefällt. Der abfiltrierte und an der Luft getrocknete Oxydationskörper ist ein weißes Pulver.

Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid[2]). 8 g Benzaldehyd, 16 g Anhydrid und 200 g Sand werden in vier Schalen zu gleichen Teilen 4 Tage lang bei diffusem Licht der Luft ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird ausgeäthert und der Äther im Vakuum verdampft. Zur Entfernung der Nebenprodukte (Benzoylacetyloxyd und Benzylidenacetat) wird das Rohöl mit der zwei- bis dreifachen Menge konzentrierter Salpetersäure durchgeschüttelt. Nach 10 Minuten wird in viel Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen und dieser nach Waschen mit Natronlauge und Trocknen mit Calciumchlorid verdampft. Der Rückstand wird aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 9,85 g.

---

[1]) Wallach, Ann. *343*, 30 (1905).

[2]) Harries und Müller, Ann. *330*, 216, 266 (1902). Siehe auch Engler und Weißberg, l. c., S. 192.

Ozonide

bearbeitet von

Dr. **Ewald Fonrobert** in Wiesbaden.

(Mit 9 Abbildungen.)

Ozon kann auf organische Verbindungen in zweifacher Weise einwirken, entweder rein oxydierend oder unter Bildung von Additionsprodukten, den Ozoniden. Während die Produkte der ersteren Einwirkung in manchen Fällen auch durch andere Oxydationsmethoden gewonnen werden können, stellen die Ozonide typische Abkömmlinge des Ozons dar.

Ganz allgemeine Untersuchungen über die oxydative Wirkung des Ozons auf organische Körper finden sich schon bei J. Erdmann[1]), v. Gorup-Besanez[2]), Houzeau[3]), A. und P. Thénard[4]), Leeds[5]), A. Wagner[6]) und anderen. Im besonderen wurden gesättigte Kohlenwasserstoffe von Otto[7]), Bone und Drugman[8]), Alkohole von Wright[9]), Boillot[10]), Renard[11]) und Harries[12]), Äthyläther von Schönbein[13]), v. Babo[14]), Berthelot[15]) u. a. und schwefelhaltige, organische Verbindungen von Th. Weyl[16]) der Oxydation mit Ozon unterworfen.

Reaktionen des Ozons mit organischen Körpern, die nach unseren heutigen Anschauungen als Zwischenprodukt ein Ozonid verlangen, liegen

---

[1]) J. Erdmann, J. pr. [1] *70*, 209 (1857); C. *1857*, 750.

[2]) v. Gorup-Besanez, A. *110*, 86 (1859); *125*, 207 (1863); C. *1859*, 577 und *1863*, 473.

[3]) Houzeau, C. r. *75*, 349 (1872); C. *1872*, 578.

[4]) A. und P. Thénard, C. r. *75*, 458 (1872); C. *1872*, 609.

[5]) Leeds, Ch. N. *40*, 86 (1879).

[6]) A. Wagner, B. *16*, 2929 (1883); Fr. *22*, 316 (1883); C. *1883*, 585.

[7]) Otto, A. ch. [7] *13*, 77 (1898); C. *1898*, I, 307.

[8]) Bone und Drugman, Proc. *20*, 127 (1904); Soc. *89*, 939 (1906); C. *1904*. II. 183 und *1906*. II, 594.

[9]) Wright, Sill. Amer. J. [3] *7*, 184 (1874); C. *1874*. 356.

[10]) Boillot, C. r. *76*, 1132 (1873); B. *6*. 626 (1873); C. *1873*. 452.

[11]) Renard, A. ch. [5] *16*, 289 (1879).

[12]) Harries, B. *36*, 1933 (1903); C. *1903*. II, 188.

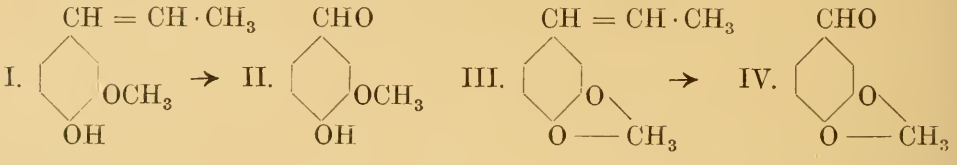
[13]) Schönbein, J. pr. [1] *66*, 282 (1855).

[14]) v. Babo, A. Spl. *II*, 265 (1863); C. *1864*. 680.

[15]) Berthelot, C. r. *92*, 895 (1881); A. ch. [5] *27*, 229 (1882).

[16]) Th. Weyl, Ch. Z. *25*. 292 (1901); C. *1901*. I, 998.

ebenfalls einer Anzahl Untersuchungen zugrunde. Ich erwähne als die wichtigsten nur die Arbeiten über die Einwirkung des Ozons auf ungesättigte aliphatische Verbindungen von Schönbein[1]), Houzeau und Renard[2]), Maquenne[3]), Mailfert[4]), Legler[5]), Otto[6]) und Besson[7]) und auf aromatische Körper von Houzeau[8]), Boeke[9]), Leeds[10]), Mailfert[11]), Dieckhoff[12]), Renard[13]) und Otto[14]). Dieckhoff war der erste, der ein Ozonid, das des Benzols, in einer sehr reinen Form darstellte, ohne jedoch es als solches zu erkennen. Wichtigkeit erlangte vorübergehend die Oxydation von Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette. Otto[15]) und Trillat[16]) stellten, ebenfalls ohne Klarstellung des eigentlichen Vorgangs und ohne Gewinnung des Ozonids als Zwischenproduktes, aus Isoeugenol (I) Vanillin (II) und aus Isosafrol (III) Piperonal (IV) dar:



Es war den Arbeiten von Harries[17]) vorbehalten, die zwischen organischen Körpern und Ozon vorsichgehenden Reaktionen aufzuklären und vor allen Dingen die Bildung von Anlagerungsprodukten des Ozons an vielen Beispielen zu erläutern. Durch seine Arbeiten ist die „Ozonmethode" ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung der Konstitution organischer Verbindungen und auch zur Gewinnung sonst schwer zugänglicher Körper geworden. Sie erfreut sich heute weitgehender Beliebtheit[18]).

Es soll versucht werden, die Theorien der Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen und die Methoden bei dem Arbeiten mit Ozon unter Einschluß der Ozongewinnung nach folgender Einteilung für den praktischen Bedarf abzuhandeln.

---

[1]) Schönbein, J. pr. [1] *66*, 282 (1855); *105*, 234 (1868).

[2]) Houzeau und Renard, C. r. *76*, 572 (1873); A. *170*, 123 (1873); B. *6*, 267 (1873). [3]) Maquenne, Bl. [2] *37*, 298 (1882); B. *15*, 1187 (1882); C. *1882*, 329.

[4]) Mailfert, C. r. *94*, 1186 (1882); B. *15*, 1434 (1882).

[5]) Legler, B. *18*, 3351 (1885). [6]) Otto, l. c.

[7]) Besson, C. r. *118*, 1347 (1894); *121*, 125 (1895); B. *28*, R. 727 (1895).

[8]) Houzeau, l. c.; C. *1873*, 258. [9]) Boeke, B. *6*, 486 (1873); C. *1873*, 521.

[10]) Leeds, Ch. N. *44*, 219 (1881); Pharm. J. Trans. [3] *11*, 1068 (1881); B. *14*, 975 (1881); C. *1881*, 401. [11]) Mailfert, l. c.

[12]) Dieckhoff, Habilitationsschrift Karlsruhe 1891.

[13]) Renard, C. r. *120*, 1177 (1895); B. *28*, R. 540 (1895); C. *1895*, II, 37.

[14]) Otto, l. c.

[15]) Otto, A. ch. [7] *13*, 77 (1898); C. *1898*, II, 307; Assoc. franc. pour l'avanc. des sciences, C. r. du Congrès de Bordeaux *1895*, 236; Otto und Verley, D. R. P. 97620 (1895); C. *1898* II, 693; Verley, Bl. [3], *25*, 46 (1901).

[16]) Trillat, M. sc. [4] *12*, 351 (1898); C. r. *133*, 822 (1901); C. *1902*, I, 21.

[17]) Harries, A. *343*, 311 (1905); *374*, 288 (1910); *390*, 235 (1912); *410*, 1 (1915); C. *1906*, I, 542; *1910*, II, 1196; *1912*, II, 1264; *1915*, II, 950; und an vielen anderen Stellen. Sämtliche Arbeiten von Harries und seinen Mitarbeitern sind in Buchform von Harries bei Springer, Berlin 1916, herausgegeben.

[18]) Ausführliche Angaben über fast alle bis 1915 mit Ozon ausgeführten wissenschaftlichen und technischen Arbeiten finden Interessenten in meinem Werk „Das Ozon", IX. Band der Chemie in Einzeldarstellungen, erschienen bei Ferdinand Enke, Stuttgart, 1916.

A. Art der Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen.
   1. Additionsreaktionen unter Entstehung von Ozoniden.
   2. Oxydative Einwirkungen ohne ein faßbares Zwischenprodukt.

B. Darstellung des bei Arbeiten im organischen Laboratorium zu verwendenden Ozons.
   1. Die Gewinnung des Ozons.
   2. Die Reinigung des Ozons.
   3. Die Erreichung einer bestimmten Ozonkonzentration.
   4. Die Bestimmung des Ozons.

C. Anwendung des Ozons im organischen Laboratorium.
   1. Gewinnung und Darstellung der Ozonide.
   2. Ozon als Oxydationsmittel.

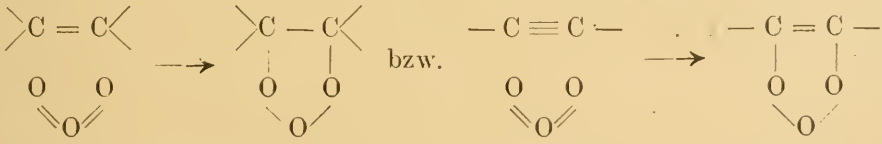
D. Grenzen der Ozonmethode.

A. Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen.

1. Additionsreaktionen unter Entstehung von Ozoniden.

a) Bildung der Ozonide.

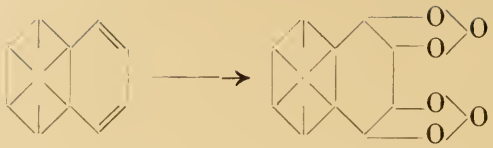
Harries hat nachgewiesen, daß ganz allgemein Ozon fähig ist, sich an die doppelte oder dreifache Bindung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff derart anzulagern, daß eine der mehrfachen Bindungen unter Bildung einer Sauerstoffkette von den drei Sauerstoffatomen des Ozons aufgehoben wird:



Es entstehen hierbei meistens ölige, z. T. aber auch feste oder krystallinische, gut charakterisierte Produkte, die Ozonide.

Die Ozonidbildung verläuft quantitativ. Die Doppelbindung wird tatsächlich abgesättigt. Das entstehende Produkt hat nicht mehr das Vermögen, Brom-Eisessig zu entfärben. Lediglich die Art und die Lage der Doppelbindung üben einen gewissen Einfluß auf die Schnelligkeit und die mehr oder weniger große Leichtigkeit der Ozonanlagerung aus. Während gewöhnliche, aliphatische Doppelbindungen leicht und schnell mit Ozon abgesättigt werden, nehmen konjugierte Doppelbindungen, wohl infolge sterischer Hinderung, zunächst nur ein Molekül Ozon auf, und die drei Doppelbindungen im Kern der aromatischen Körper werden nur durch verhältnismäßig starkes Ozon völlig abgesättigt. Mehrkernige Benzolabkömmlinge verhalten sich dem Ozon gegenüber ähnlich wie gegen Wasserstoff als Reduktionsmittel[1]). So lagert z. B. Naphthalin nur zwei Moleküle Ozon an:

[1]) Bamberger, A. *257*, 1 (1890); Bamberger und Langheld, B. *23*, 1124 (1890).



Das Additionsvermögen aromatischer Körper für Ozon wird durch die jeweiligen Substituenten wesentlich modifiziert und unter Umständen ganz aufgehoben[1]). So tritt beim Anilin[2]) völliger oxydativer Abbau ein, bevor die Bildung des Ozonids beobachtet werden kann.

b) Spaltung der Ozonide.

Bringt man Ozonide unter geeigneten Bedingungen mit Wasser zusammen, so zerfallen sie, indem sie an der Ozonanlagerungsstelle, d. h. dem ursprünglichen Ort der doppelten Bindung, aufgespalten werden. Hierbei entstehen neben Wasserstoffsuperoxyd Aldehyde oder Ketone, oder auch ohne Bildung von Wasserstoffsuperoxyd die den Aldehyden oder Ketonen entsprechenden Peroxyde oder Säuren. Dementsprechend sind folgende vier Reaktionsmöglichkeiten vorhanden:

$$\text{I. } XX_1 : C(-O_3-)C : YY_1 \xrightarrow{+H_2O} XX_1 : CO + OC : YY_1 + H_2O_2.$$

$$\text{II. } XX_1 : C(-O_3-)C : YY_1 \rightarrow XX_1 : C\langle{}^{O}_{O}\rangle + OC : YY_1, \text{ bzw. } XX_1 : CO + \langle{}^{O}_{O}\rangle C : YY_1.$$

$$\text{III. } XX_1 : C\langle{}^{O}_{O}\rangle \rightarrow X_1 - COOH. \quad (X = H.)$$

$$\text{IV. } YY_1 : C\langle{}^{O}_{O}\rangle \rightarrow Y_1 - COOH. \quad (Y = H.)$$

Es ist nur bis zu einem gewissen Grade möglich, den Spaltungsverlauf zugunsten einer der möglichen Reaktionen zu beeinflussen. Im allgemeinen muß man damit rechnen, daß alle möglichen Spaltungsprodukte auch wirklich entstehen.

Statt in Gegenwart von Wasser kann man den Spaltungsprozeß auch mit Eisessig, Alkohol, Alkalien usw. oder unter gleichzeitiger Reduktion vornehmen. Entsprechende Beispiele werden unten folgen. Eine prinzipielle Änderung der Spaltung findet nicht statt.

Bei der Aufspaltung der Ozonide von Körpern mit dreifacher Bindung entstehen ausschließlich Säuren. Harries erklärt hierbei den Teilungsprozeß durch folgende Gleichung:

$$-C(-O_3-)C\equiv + H_2O = -COOH + HOOC-.$$

[1]) Harries und Weiß, A. *343*, 338 (1905); C. *1906*, I, 542.
[2]) Ebenda.

2. Oxydative Einwirkungen ohne ein faßbares Zwischenprodukt.

Neben den Oxydationen, die dem Ozon als einer aktiven Modifikation des Sauerstoffs ebenso wie jeder anderen aktiven Sauerstofform zukommen, und die uns dementsprechend an dieser Stelle nicht interessieren, übt Ozon auf viele organische Verbindungen nur ihm eigene Oxydationswirkungen aus, die sich von den Ozonidbildungen dadurch unterscheiden, daß sie zu Endprodukten führen, die um weniger als ein Molekül Ozon zugenommen haben. Ob sich intermediär doch Ozonide im normalen Sinne gebildet haben, ist bisher nicht einwandfrei bewiesen, in den vorliegenden Fällen auch nicht theoretisch anzunehmen. Die entstehenden Produkte, die man meistens Peroxyde nennt, stehen in ihren Eigenschaften den Ozoniden sehr nahe. Sie sind zum Teil äußerst gefährliche, spontan explodierende Körper, die ihrer weiteren Untersuchung große Schwierigkeiten in den Weg legen.

Während die Vorbedingung zur Bildung von Ozoniden die Gegenwart von ungesättigten Verbindungen ist, sind nur sauerstoffhaltige Körper, meistens solche mit einer Carbonylgruppe, fähig, mit Ozon unter Bildung von Peroxyden zu reagieren.

Bei der Einwirkung von starkem Ozon auf Äthylalkohol entsteht eine Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung $C_2H_5 \cdot O \cdot OH$, der Harries[1]) mit Rücksicht darauf, daß sie nicht identisch ist mit dem Äthylhydroperoxyd von Baeyer und Villiger[2]), folgende Formel zuschreibt:

$$\begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}} = O. \end{array}$$

Die nähere Erforschung des Körpers ist infolge seiner überaus stark explosiven Eigenschaft sehr schwer; sie hat deshalb auch noch nicht zu einem Abschluß geführt werden können. Aus demselben Grunde konnte auch die Konstitution des aus Äthyläther mit Ozon erhältlichen Peroxydes noch nicht ermittelt werden.

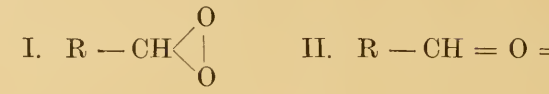
Dagegen ließ sich ganz allgemein bei Aldehyden und Ketonen feststellen, daß sie bei der Behandlung mit genügend starkem Ozon ein Atom Sauerstoff aufnehmen, und zwar an der Stelle, an der sich bereits das vorhandene Sauerstoffatom befindet. Es entstehen so Peroxyde mit mindestens zwei Atomen Sauerstoff, die in ihren Eigenschaften den Ozoniden weitgehend ähneln. Mit Wasser lassen sie sich wie die Ozonide zersetzen. Es entsteht dabei neben Wasserstoffsuperoxyd meistens das Ausgangsmaterial zurück. Beim Stehen an der Luft dagegen bilden sich, manchmal unter spontaner Erwärmung, die zugehörigen Säuren. Diese Peroxyde sind nicht immer identisch mit den Peroxyden, die sich bei der Zersetzung der Ozonide bilden. Harries[3]) erhielt so z. B. zwei verschiedene Nonylaldehydperoxyde, je nachdem er Nonylaldehyd direkt ozonisierte oder das Ozonid der Ölsäure spaltete und das entstehende Nonylaldehydperoxyd isolierte. Dieser Befund ist auch die stärkste Stütze gegen die Annahme eines intermediären Ozonids bei der Peroxyd-

[1]) Harries, A. *374*, 288 (1910); C. *1910*, II, 1196.

[2]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 3387 (1900); *34*, 736 (1901); C. *1901*, I, 92 und 878.

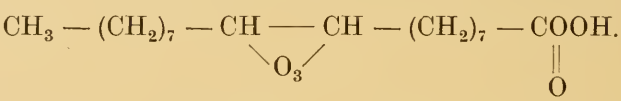
[3]) Harries, A. *374*, 288 (1910); C. *1910*, II, 1196.

bildung aus Carbonylverbindungen bei direkter Ozonisierung. In der Tat sind zwei isomere Peroxyde möglich:



Da I die stabilere Form vorstellt, so käme diese Konstitution dem aus dem Ozonid gewonnenen Produkt zu.

Während bei Aldehyden und Ketonen die Reaktion noch verhältnismäßig schnell verläuft, ist die Carbonylgruppe der Säuren relativ beständig gegen Ozon. Die niederen Fettsäuren bilden überhaupt keine Peroxyde. Höhermolekulare Säuren dagegen, besonders wenn sie auch noch eine Doppelbindung aufzuweisen haben, geben wieder ein normales Peroxyd, natürlich neben dem Ozonid unter Absättigung der Doppelbindung. So erhält man aus Ölsäure mit Ozon ein Ölsäureozonidperoxyd von folgender Formel[1]):



Bei komplizierten Verbindungen ist demnach darauf Rücksicht zu nehmen, daß unter Umständen nicht nur die Doppelbindungen Ozon anlagern, sondern daß auch die etwa vorhandenen Carbonylgruppen je nach ihrer Lage zu einem Peroxyd unter Umständen oxydiert werden können.

Über das Verhalten des Ozons zu anderen als den bisher angegebenen Verbindungen ist vielleicht noch zu sagen, daß Methan unter Umständen zu Formaldehyd oxydiert wird[2]). Aus Dulcit und Mannit[3]) werden Galaktose, bzw. Glucose und Fructose gebildet. Amine sind in salzsaurer Lösung gegen Ozon ziemlich beständig[4]), auch aliphatische Aminosäuren und Säureamide[5]) widerstehen der Einwirkung von Ozon, dagegen werden aromatische Aminosäuren tiefgehend in noch unbekannter Weise verändert[6]).

B. Darstellung des bei Arbeiten im organischen Laboratorium zu verwendenden Ozons.

1. Die Gewinnung des Ozons.

Zur Gewinnung des Ozons zu Arbeiten im organischen Laboratorium dienen ganz speziell zu diesem Zweck konstruierte Apparate, die bei der Wichtigkeit des Ozons zu konstitutionsaufklärenden Arbeiten und auf Grund

---

[1]) Harries und Frank, A. *374*, 356 (1910); C. *1910*, II, 1196; Frank, Inaug.-Dissert., Kiel 1909.

[2]) Hauser und Herzfeld, B. *45*, 3515 (1912); *48*, 895 und 1133 (1915); C. *1913*, I, 193 und *1915*, II, 298.

[3]) Harries und Langheld, H. *51*, 373 (1907); C. *1907*, I, 1545.

[4]) Harries und Reichard, B. *37*, 612 (1904); C. *1904*, I, 924; Reichard, Inaug.-Dissert., Kiel 1910. — Manchot und Kampschulte, B. *40*, 4984 (1907); *46*, 1089 (1913); C. *1908*, I, 439 und *1913*, I, 1657.

[5]) Harries und Langheld, s. o.

[6]) Harries und Langheld, s. o.

der Tatsache, daß man vielfach noch über die Art und Weise einer Ozonanlage im unklaren ist, näher beschrieben werden mögen.

Alle gebräuchlichen Ozonapparate basieren auf der Erkenntnis, daß Sauerstoff unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen zum Teil in Ozon verwandelt wird. Diese Umwandlung geschieht in Röhren, deren Wandungen entweder mit Stanniol belegt sind, oder die mit Wasser gefüllt, bzw. in Wasser getaucht werden. Die Benutzung des Wassers zur Verteilung der Elektrizität auf die Oberflächen der Röhren stammt von Siemens[1]); unabhängig von ihm benutzte Berthelot[2]) dasselbe Prinzip. Merkwürdigerweise wurde sein Name in der Zukunft auf die Röhren übertragen. Die Wirkungsweise einer solchen Siemens-Berthelotschen Röhre, allerdings etwas schematisiert, veranschaulicht nebenstehende Abbildung. Sie besteht aus einem doppelwandigen Glasapparat, durch den man in den Pfeilrichtungen Sauerstoff oder Luft strömen läßt. Als Pole für die Zuleitung des Stromes dienen einmal angesäuertes Wasser, in das die ganze Röhre gestellt wird, und ein Kupferdraht, der bis auf den Grund in das innerste, reagierglasartige Gefäß hineinragt, das ebenfalls mit Wasser gefüllt ist. Alle modernen Ozonapparate beruhen auf diesem gleichen Prinzip. Sie setzen sich meist aus einer ganzen Anzahl solcher Ozonröhren zusammen.

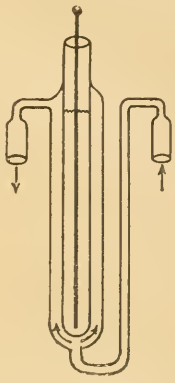


Abb. 11.

Speziell zur Verwendung des Ozons im organischen Laboratorium sind von der Firma Siemens u. Halske, Berlin, Apparate in den Handel gebracht worden, die Harries[3]) zu seinen Untersuchungen mit Erfolg benutzte.

Eine Ozonanlage setzt sich zusammen aus den zur Erzeugung der hochgespannten Wechselströme nötigen Maschinen und aus dem eigentlichen Ozonisator. Zur Inbetriebsetzung eines großen Ozonisators bedarf man eines elektrischen Kraftstromes, am besten eines Wechselstromes. Wo dieser nicht zur Verfügung steht, muß der vorhandene Gleichstrom mittels Motor und Wechselstromdynamomaschine in Wechselstrom umgewandelt werden. Dieser dient dann zur Speisung der Transformatoren, die bei 110 Volt und 2 Ampère Primärstrom bis zu 10000 Volt Sekundärspannung liefern. Diese Hochspannung wird

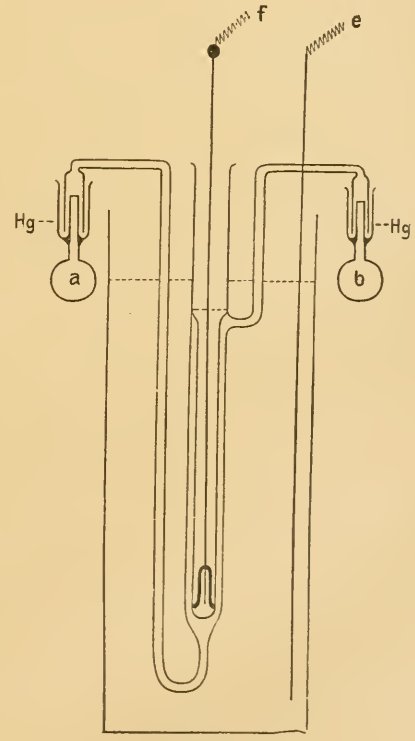


Abb. 12.

[1]) Harries, Die Naturwissenschaften, *4*, 788 (1916).

[2]) Berthelot, A. ch. [5], *10*, 162 (1877); C. *1878*, 177.

[3]) Harries, A. *343*, 341 (1905) und *374*, 309 (1910); C. *1906*, I, 542 und *1910*, II, 1196; B. *39*, 3667 (1906) und *41*, 1227 (1908); C. *1907*, I, 6 und *1908*, I, 1970.

zur Ozonisation des Sauerstoffs mittels dunkler elektrischer Entladungen benutzt. Der Ozonisator besteht aus einem System von bis zu zehn Siemens-Berthelotscher Röhren, deren Form Abb. 12 veranschaulicht, und die entweder nach dem Schema der Abb. 13 parallel oder auch hintereinander geschaltet werden. In letzterem Fall werden meist fünf Röhren fest miteinander verschmolzen und zwei solcher Röhrensysteme benutzt, wie es Abb. 14 wiedergibt. Alle Röhren hängen zusammen in einem großen Elementenglase, das bis zu der in der Abbildung angegebenen Höhe mit an-

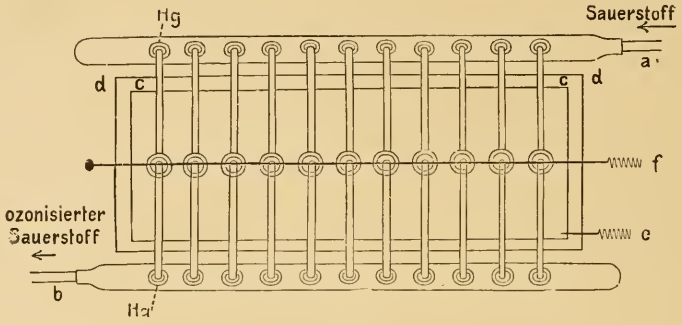


Abb. 13.

gesäuertem Wasser gefüllt ist. Dieses bildet die äußere Belegung, während das Wasser in den bis zum gleichen Niveau beschickten Einsatzröhren die innere Belegung abgibt. Der elektrische Strom wird mittels geeigneter Nickelelektroden in das Wasser geleitet. Die Schaltung der Röhren und des Stromes geht aus den Abbildungen hervor. Die Sauerstoffzuführung erfolgt entweder durch Metallrohre, in die die einzelnen Ozonröhren mit Woodschem Metall eingekittet sind, oder besser durch die mit der nötigen Zahl Quecksilber-

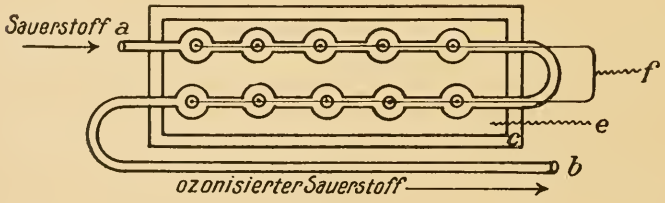


Abb. 14.

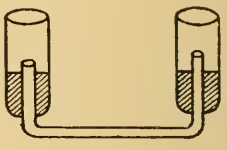


Abb. 15.

verschlüssen ausgestatteten Glasröhren, in denen die einzelnen Ozonröhren hängen. Das Prinzip dieser Quecksilberdichtungen geht aus der Abb. 15 hervor. Quecksilberverschlüsse gestatten eine leichte Auswechselung der Ozonröhren, die von dem hochgespannten Strom ab und zu, vor allen Dingen beim Vorhandensein von Feuchtigkeit oder Schmutzteilchen, durchschlagen werden.

Abb. 16 zeigt eine komplette Ozonanlage, wie sie im Kieler chemischen Laboratorium lange Zeit benutzt wurde. Später wurde die Anlage erheblich vergrößert. Die Schutzvorrichtungen sind nicht gezeichnet, um die Übersicht nicht zu beeinträchtigen. Es muß aber darauf hingewiesen werden,

daß jede Berührung mit der Hochspannung, weil lebensgefährlich, durch Schutzgitter absolut ausgeschlossen werden muß.

Mittels der beschriebenen Apparatur kann unter Anwendung eines Systems von zehn Ozonröhren nach Harries[1]) Sauerstoff bei Benutzung

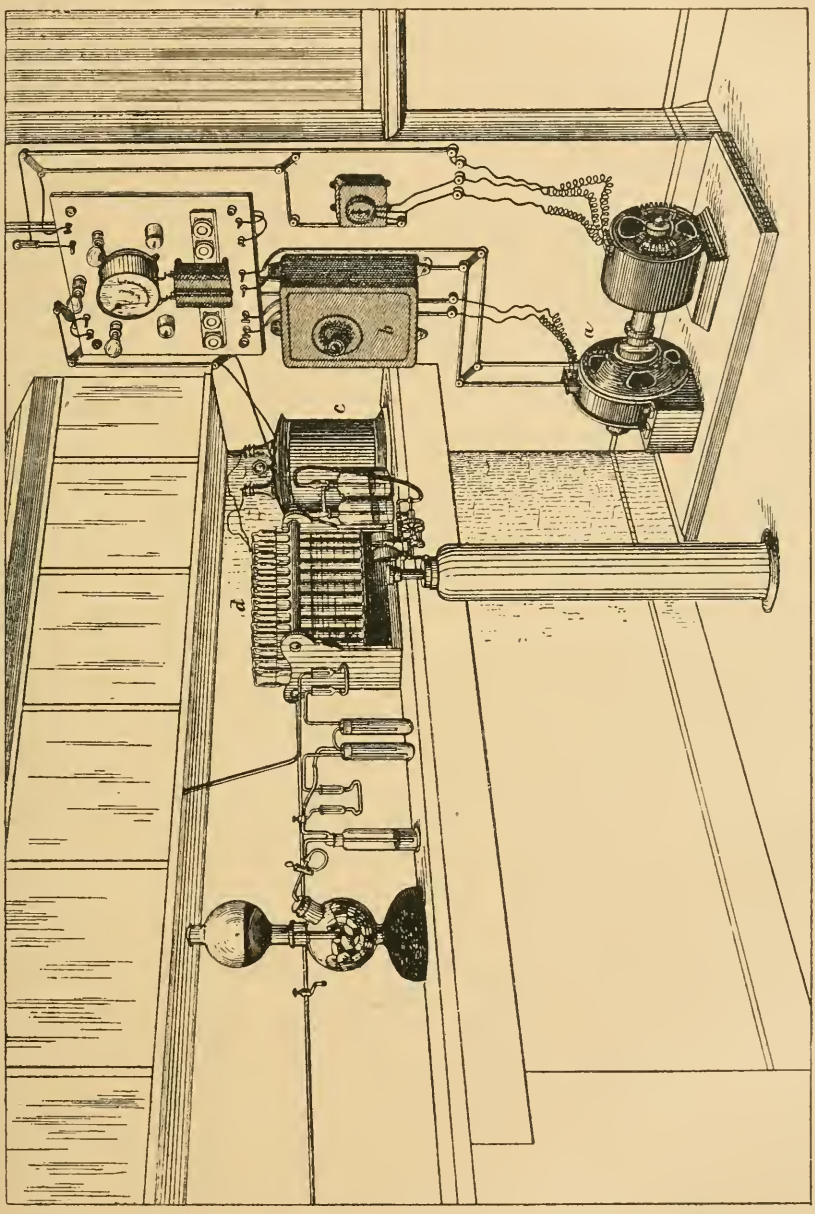


Abb. 16.
Alte Ozonanlage im Kieler chemischen Laboratorium.
a = Gleichstromdynamo. *b* = Schalter. *c* = Transformator. *d* = Ozonröhren.

von Parallelschaltung bis zu 10%, bei Hintereinanderschaltung bis zu 17,5% ozonisiert werden. Die Durchgangsgeschwindigkeit des Gases ist hierbei

[1]) Harries, s. o.

mit etwa 0,5 l in der Minute angenommen, wie sie beim präparativen Arbeiten meistens benutzt wird. Wird die Geschwindigkeit erhöht, so sinkt die relative Ozonausbeute. Vorbedingung für eine gute Ozonausbeute ist die absolute Trockenheit des verwendeten Sauerstoffs. Er wird zweckmäßig zunächst durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen und dann noch über Phosphorpentoxyd geleitet. Bei der Verwendung von Luft[1]) wird unter den gleichen Bedingungen nur etwa die halbe Ozonausbeute erhalten. Außerdem bildet sich aus dem Stickstoff der Luft eine gewisse Menge von Stickoxyden, die ein Waschen des ozonisierten Gases mit Natronlauge und ein nochmaliges Trocknen mit Schwefelsäure bedingen, so daß die endgültige Ozonausbeute 3% nur wenig überschreitet. Da ein solches Gasgemisch zu den meisten Ozonarbeiten kaum zu verwenden ist; empfiehlt es sich, stets Bombensauerstoff zu benutzen. Es ist aber Wert darauf zu legen, daß dieser Sauerstoff frei von Wasserstoff ist. Er darf nicht durch Elektrolyse gewonnen sein, weil sonst heftige Explosionen die Folge sind.

Es empfiehlt sich, jeden neuen Ozonapparat erst zu untersuchen, wieviel Prozent Ozon er unter allen möglichen Bedingungen liefert, da jeder Apparat gewissermaßen individuell zu nehmen ist. Dabei ist aber zu beachten, daß die Ozonkonzentration bald nach dem Andrehen des Apparates bis zu einer Konstanz zurückgeht, da die Apparatur nach und nach warm wird und sich mit der Temperatur der Umgebung erst langsam einstellt. Bei längerem Gebrauch eines Apparates steigt die Ausbeute dann wieder, ohne daß man einen Grund hierfür bisher gefunden hätte[2]).

Da die Anschaffung der Maschinen zur Herstellung des hochgespannten Wechselstromes häufig der Kosten wegen auf Schwierigkeiten stößt, so hat Erdmann[3]) den Harriesschen Ozonapparat insofern vereinfacht, daß er zur Wechselstromerzeugung nur einen Funkeninduktor von etwa 20 cm Funkenlänge benutzt, der mit einem Primärstrom von 14 Volt und 6—7 Ampère gespeist wird. Es wird zwar so mit dem Harriesschen Zehnröhrenapparat nur eine Ozonausbeute von etwa 2% bei einer Geschwindigkeit von 0,5 l in der Minute erhalten, trotzdem läßt sich der Apparat jedoch zu manchen Zwecken verwenden. Die Stundenleistung beträgt immerhin etwa 1 g Ozon.

In ähnlicher Weise ist der Harriessche Ozonapparat von Jannasch und Gottschalk[4]) modifiziert worden. Ihr Apparat besteht aus fünf Siemens-Berthelotschen Röhren, die in kompendiöser Art so kreisförmig aneinander geschmolzen sind, daß sie sich in einen runden Cylinder setzen lassen. Sie erhalten auf diese Weise, ebenfalls mit einem Funkeninduktor als Erzeuger der hochgespannten Elektrizität, Ozon von etwa 5%. Als Unterbrecher des Stromes für den Funkeninduktor dient ein solcher nach Wehnelt. Ein Neefscher Hammer arbeitet viel zu langsam, um eine einigermaßen brauchbare Ozonkonzentration zu liefern.

---

[1]) Harries, s. o.

[2]) Harries, Z. El. *17*, 629 (1911); C. *1911*, II, 836. Über weitere Einflüsse siehe Fonrobert, Das Ozon, bei Ferdinand Enke, Stuttgart, 1916.

[3]) E. Erdmann, B. *42*, 1334 (1909); C. *1909*, I, 1699.

[4]) Jannasch und Gottschalk, J. pr. [2] *73*, 497 (1906); C. *1906*, II, 711.

2. Die Reinigung des Ozons.

Die Reinigung des zur Ozonisation zu verwendenden Sauerstoffs und die Entfernung etwa gebildeter Stickoxyde bei der Anwendung von Luft zur Ozonisation sind im vorigen Abschnitt bereits erwähnt worden. Wird Sauerstoff jedoch in dem Harriesschen Ozonapparat ozonisiert, so entsteht neben dem Ozon, besonders bei der Anwendung von hintereinander geschalteten Ozonröhren, stets auch eine noch höhere Oxydationsstufe des Sauerstoffs, dem Harries[1]) den Namen Oxozon beigelegt hat. Es hat anscheinend die Molekulargröße O_4. Da dieses Oxozon ebenso wie das Ozon fähig ist, sich unter Bildung der sogenannten Oxozonide an doppelte Bindungen anzulagern, so ist es geeignet, die Darstellung reiner Ozonide zu erschweren. Harries[2]) stellte nun fest, daß dieses Oxozon leicht zerstört wird, wenn man das ozonisierte Gas durch 5%ige Natronlauge leitet. Diese Reinigung bedingt dann eine abermalige Trocknung des Gases durch konzentrierte Schwefelsäure. Allerdings wird auch der Ozongehalt des Gases hierdurch um etwa 5% herabgedrückt. Bei ganz diffizilen Arbeiten empfiehlt es sich sogar, die Reinigung mit Natronlauge und Schwefelsäure noch ein zweites Mal zu wiederholen, selbst auf die Gefahr hin, den Ozongehalt noch weiter herabzudrücken. Man unterscheidet demnach Ozonisationen mit Rohozon und solche mit Reinozon. Es ist jedoch unbedingt nötig, bei allen Angaben außer diesen Unterscheidungen noch stets eine Angabe über den wirklich vorhandenen und benutzten Ozongehalt zu machen, da dieser je nach den Versuchsbedingungen kleinen Schwankungen unterworfen ist.

3. Die Erreichung einer bestimmten Ozonkonzentration.

Da die Ozonkonzentration abhängig ist von der Anzahl der verwendeten Ozonröhren und ihrer Schaltung, von der Stärke des elektrischen Primärstromes, der Zahl der Unterbrechungen und ferner von der Geschwindigkeit des Durchleitens von Sauerstoff durch die Apparatur, so sind damit schon Mittel und Wege genug gegeben, die Ozonkonzentration nach Belieben zu variieren. F. Straus[3]) reguliert lediglich mit der Klemmenspannung des Primärstromes. Trotzdem hat es sich bei größeren Apperaten, zumal wenn mehrere Arbeiten gleichzeitig gemacht werden sollen, immer wieder als vorteilhaft herausgestellt, in dem Apparate nach Harries[4]) zunächst hochkonzentriertes, für alle Zwecke brauchbares Ozon von 10—15% und mehr herzustellen und dieses dann je nach Bedarf wieder durch Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure oder durch Überleiten über Phosphorpentoxyd auf den gewünschten Gehalt herabzudrücken. Man erreicht damit zugleich eine tadellose Reinigung des Ozons und dadurch ohne weiteres einwandfreiere Resultate.

Infolge der vielen Einflüsse, die die Ozonausbeute beeinträchtigen, ist es nicht möglich, eine Tabelle für die Gewinnung der verschiedenen Konzentrationen aufzustellen. Durch Versuche an dem jeweils vorliegenden

---

[1]) Harries, Z. El. *18*. 128 (1912); B. *45*, 936 (1912); C. *1912*. I, 876 und 1869.
[2]) Harries, ebenda. [3]) F. Straus, B. *42*. 2866 (1909); C. *1909*. II, 618.
[4]) Harries, A. *374*. 288 (1910); C. *1910*, II, 1196.

Apparat muß von Fall zu Fall geprüft werden, wieviel Ozon er unter den gegebenen Bedingungen liefert. Ist diese höher, als man sie beansprucht, so wird sie nach den bereits angegebenen Methoden herabgesetzt. Liegt sie unter dem erwarteten Minimum, so kann sie meistens nur gehoben werden durch Anwendung von mehr Ozonröhren oder einer höheren Spannung.

4. Die Bestimmung des Ozons.

Die Bestimmung des Ozons in ozonisiertem Sauerstoff geschieht entweder auf physikalischem Wege nach der Methode von Ladenburg sen.[1]) oder mittels Titration nach der ursprünglich von Schönbein[2]) gegebenen, von den verschiedensten Forschern verbesserten Vorschrift.

Bestimmung des Ozons nach Ladenburg und Quasig: Glaskugeln von etwa 500 ccm Inhalt, die mit zwei absolut dicht schließenden Hähnen versehen sind, werden mit trockenem Sauerstoff gefüllt, bis ihr Gewicht bei weiterem Durchleiten konstant bleibt, und dann gewogen. Darauf wird das ozonhaltige Gas etwa 20 Minuten lang hindurchgeleitet und die Kugeln von neuem gewogen. Die Gewichtsdifferenz, mit 3 multipliziert, ergibt die Menge des in der Kugel vorhandenen Ozons, vorausgesetzt, daß Temperatur und Druck in der Zwischenzeit konstant geblieben sind.

Bestimmung des Ozons nach Schönbein: Das zu untersuchende Gas wird durch eine neutrale, nicht zu konzentrierte Lösung von Kaliumjodid geleitet und das Volumen des passierenden Gases gleichzeitig durch eine Gasuhr oder einen Rotamesser bestimmt. Darauf wird die vorgeschaltete Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Lösung darf nicht bereits vor dem Einleiten angesäuert werden, da sonst zu hohe Werte erhalten werden. Zweckmäßig schaltet man nach der ersten Flasche mit Kaliumjodid noch eine zweite gleiche Flasche nach, um sicher zu gehen, daß alles Ozon auch wirklich absorbiert ist. Die Umsetzung zwischen Ozon und Kaliumjodid verläuft nach der Gleichung:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = 2\,KOH + O_2 + J_2.$$

In den meisten Fällen wird die zuletzt angegebene Methode genügend genaue Werte geben. Handelt es sich um sehr eingehende Arbeiten, die eine peinlich genaue Bestimmung des Ozons bedingen, so empfiehlt es sich, die Methode entsprechend den verschiedenen Vorschlägen zu modifizieren, etwa so, wie sie schließlich von Treadwell und Anneler[3]) ausgearbeitet wurde.

Bestimmung des Ozons nach Treadwell und Anneler: Man füllt eine der oben beschriebenen, von Ladenburg zur Ozonbestimmung verwendeten Glaskugeln von bekanntem Inhalt zunächst mit destilliertem Wasser, verbindet sie mittels geeigneter Methoden, am besten mittels Tellerschliffes nach Babo, mit der Gasentbindungsröhre des Ozonisators, verdrängt das Wasser, das selbst fast gar kein Ozon absorbiert, durch den ozonisierten Sauerstoff und schließt zuerst den unteren Hahn der Glaskugel, dann den oberen einige Sekunden später. Hierauf entfernt man die Kugel von der Gasentbindungsröhre, öffnet rasch den oberen Hahn, um atmosphärischen Druck herzustellen und führt die Absorption des Ozons mittels neutraler Jodkaliumlösung aus, die man durch den unteren Hahn einpreßt und unter Umschütteln 20—30 Minuten auf das Gasgemisch einwirken läßt. Es genügen meist 10—20 ccm einer 5%igen Jodkaliumlösung.

Ist V das Volumen der Kugel bei t° und B mm Barometerstand in Kubikzenti-

[1]) Ladenburg und Quasig, B. *34*, 631 und 1184 (1901); C. *1901*. I, 812 und 1340.

[2]) Schönbein, siehe Treadwell und Anneler, Z. a. Ch. *48*, 86 (1905); C. *1906*, I, 159; vgl. auch Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie.

[3]) Treadwell und Anneler, s. o.

metern, n die Anzahl Kubikzentimeter der zur Titration verbrauchten $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung und w die Wassertension, so berechnet man die Gewichtsprozente Ozon im Gasgemisch nach der Gleichung: $\frac{168 \times n}{V_0 + 0.56 \times n}$, wobei $V_0 = \frac{V \times (B - w) \times 273}{760 \times (273 + t)}$ ist. Volumenprozente von Ozon ergibt die Formel: $\frac{112 \times n}{V_0}$.

Neuerdings ist auch eine gravimetrische Ozonbestimmung mittels Thallonitrat von Yamauchi[1]) vorgeschlagen worden. Zu erwähnen wäre jedoch lediglich noch eine Methode zur Bestimmung von Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd nach Rothmund und Burgstaller[2]), da man leicht in die Verlegenheit kommen wird, diese beiden Körper nebeneinander quantitativ festzustellen.

Bestimmung von Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd: Man läßt das Gas bei 0° auf eine schwach saure (etwa 0.01-normale) Lösung von Kaliumbromid einwirken, die so konzentriert gehalten wird, daß sie nachher noch etwa 1% Kaliumbromid enthält, setzt etwas mehr Kaliumjodid zu, als dem Gehalt an Ozon entspricht, und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung. Der erhaltene Wert gibt das Ozon an. Dann läßt man 10 ccm einer ½-n-Kaliumjodidlösung, 1 ccm einer $^1/_{10}$-n-Ammoniummolybdatlösung und 15 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) zufließen und titriert das neuerdings ausgeschiedene Jod nach 5 Minuten mit Thiosulfat. Der nun gefundene Wert entspricht dem Wasserstoffsuperoxyd.

Da es bei dieser Methode sehr darauf ankommt, jeden Verlust von Brom zu vermeiden, empfiehlt es sich, genau den von den Verfassern angegebenen Apparat zu benutzen.

C. Anwendung des Ozons im organischen Laboratorium.

1. Gewinnung und Darstellung der Ozonide.

a) Ozonisation.

Um einen Stoff mit Ozon in Reaktion zu bringen und sein Ozonid zu gewinnen, kann man ihn entweder direkt oder seine Lösung, bzw. seine Aufschlemmung in irgendeiner indifferenten Flüssigkeit mit ozonisiertem Sauerstoff behandeln. Man benutzt dabei am zweckmäßigsten den umstehenden, von Harries[3]) empfohlenen Apparat.

Beschreibung des Apparates (Abb. 17). Nur das erste der beiden Einleitungsgefäße wird mit der zu ozonisierenden Substanz oder deren Lösung beschickt. Das zweite dient lediglich als Vorlage für etwa vom Gasstrom mitgerissene Flüssigkeitströpfchen. Einleiten von Kohlendioxyd ist nur bei stark explosiven Ozoniden notwendig. Die Zuführung des ozonisierten Sauerstoffs geschieht am zweckmäßigsten mittels der von Siemens und Halske empfohlenen, später von verschiedenen Seiten modifizierten Quecksilberverschlüsse, deren Prinzip in der Abbildung deutlich zum Ausdruck kommt. Alle Korkstopfen, die Verwendung finden, werden durch einen Überzug von festem Paraffin in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Ozon erhöht. Auf die Dauer werden sie aber auch dann angegriffen. Bei sehr diffizilen Arbeiten benutzt man daher noch besser Glasschliffe, die man, wenn angängig, mit konzentrierter Schwefelsäure einschmiert. Je nach dem Siedepunkte des verwendeten Lösungsmittels oder

[1]) Yamauchi, Am. *49*, 55 (1913); C. *1913*, I, 1391.

[2]) Rothmund und Burgstaller, 8. Intern. Kongr. Ang. Chem., *26*, 611 (1912); M. *34*, 698 (1913); C. *1913*, I, 2178.

[3]) Harries und Türk, B. *38*, 1630 (1905); C. *1905*, I, 1529.

Körpers und nach der Gefährlichkeit des Ozonids kühlt man die Einleitungsgefäße entweder mit Wasser, Eis, Kältemischung oder Äther-Kohlensäure.

Im allgemeinen ist von der Ozonisation einer Substanz ohne jede Lösungsmittel abzuraten. Selbst bei der Verwendung von nur kleinen Substanzmengen verläuft die Ozonidbildung nur selten quantitativ, da fast alle Ozonide feste oder dickölige Körper darstellen, bei fortschreitender Ozonisation sich die Masse daher immer mehr verdickt und leicht Teile des Ausgangskörpers derartig einschließt, daß eine weitere Einwirkung des Ozons auf sie nicht mehr möglich ist. Bei der Untersuchung des Citrals[1]) wurde ferner die Beobachtung gemacht, daß ein Körper bei direkter Ozonisation unter Umständen weniger Ozon aufnimmt, als ihm nach seiner Konstitution zukommt, während er in Lösung ein normales Ozonid liefert.

Direkte Ozonisierung ist ferner von vornherein ausgeschlossen bei festen Körpern, bei leicht flüchtigen Stoffen, die von dem Gasstrom trotz

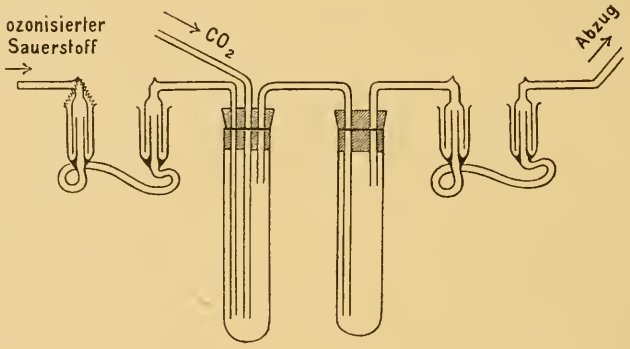


Abb. 17.

der Kühlung mit fortgerissen werden, und bei Substanzen, deren Sauerstoffadditionsprodukte bei dieser Behandlung schon während des Einleitens explodieren.

b) Die gebräuchlichsten Lösungsmittel.

Durch Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels werden die bei der direkten Ozonisation auftretenden Übelstände vermieden oder wenigstens so weit wie möglich eingeschränkt. Als Lösungsmittel bei der Behandlung der Körper mit Ozon können natürlich nur solche Verwendung finden, die selbst gegen Ozon äußerst beständig sind, mit den zu ozonisierenden Körpern und den Ozoniden in keinerlei Reaktion treten und sich nach vollendeter Ozonisation möglichst leicht und quantitativ von dem Ozonid trennen lassen. Legt man auf die Reindarstellung des Ozonids keinen besonderen Wert, so kann unter Umständen die zweite Anforderung fallengelassen werden. Wir werden weiter unten Beispiele kennenlernen, wo man mit Absicht solche Lösungsmittel verwendet, die zu sofortiger oder späterer Zersetzung des gebildeten Ozonids geeignet sind.

[1]) Harries und Himmelmann. B. *40*, 2823 (1907); C. *1907*, II, 528.

Die gebräuchlichsten Lösungsmittel sind:

Kohlenwasserstoffe und deren Chlorsubstitutionsprodukte: Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylchlorid, Äthylchlorid, Hexan, Benzol und Hexahydrotoluol.

Sauerstoffhaltige Verbindungen: Wasserfreie Ameisensäure, Eisessig, Aceton, Methyläthylketon und Essigester.

In den meisten Fällen lassen sich Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel mit Erfolg verwenden. Durch ihre geringe Brennbarkeit setzen sie die Explosionsgefahr in erwünschtem Maße etwas herab. Sie sind gut flüchtig und lassen sich bei geringer Erwärmung, im Vakuum schon unter Zimmertemperatur, von dem Ozonid trennen. Sie haben lediglich den einen Nachteil, daß sie auf die Dauer nicht völlig gegen Ozon beständig sind und von diesem unter Bildung von etwas Chlor, Chlorwasserstoff und Kohlenoxychlorid zersetzt werden[1]):

$$2\,CHCl_3 + O_3 = 2\,COCl_2 + H_2O + Cl;\quad COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl.$$

Die erhaltenen Ozonide sind daher meistens etwas chlorhaltig. Erwartet man bei der Spaltung der Ozonide sehr säureempfindliche Aldehyde und Ketone, so sind sie besser nicht zu verwenden. Alle Ozonide, die durch Absättigung aliphatischer Äthylenbindungen entstanden sind, sind ausnahmslos in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sowie dem gleich zu nennenden Chlormethyl leicht löslich, während die Ozonide der hydroaromatischen Verbindungen sich ölig oder gelatinös abscheiden.

Methylchlorid und Äthylchlorid sind beständiger gegen Ozon. Sie eignen sich ausgezeichnet als Lösungsmittel, besonders zur Darstellung sehr explosiver Ozonide. Chloräthyl ist z. B. auch als Lösungsmittel für das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Propylen benutzt worden[2]).

Niedrigsiedendes Ligroin oder reines Hexan sind infolge ihrer großen Lösungskraft sehr beliebt. Vor der direkten Verwendung der käuflichen Produkte ist jedoch zu warnen. Diese entfärben meist Brom und geben mit Ozon beträchtliche Mengen von Valeraldehyd, Monocarbonsäuren, Peroxyden und Adipinsäure. Aber auch das gereinigte Produkt ist recht unbeständig gegen stärkeres Ozon und wird besser nur bei geringen Ozonkonzentrationen als Lösungsmittel angewendet[3]).

Benzol ist zur Herstellung von reinen Ozoniden gar nicht zu empfehlen, da es von einigermaßen starkem Ozon selbst in ein Ozonid übergeführt wird, das überdies sehr explosiv ist und zu den unangenehmsten Explosionen Anlaß geben kann. Nur in Verbindung mit Wasser, wobei das entstehende Ozonid sofort von dem Wasser zersetzt und unschädlich gemacht wird, hat Semmler[4]) mit Benzol bei der Ozonisation von Terpenkörpern Erfolge erzielt.

Hexahydrotoluol ist von E. Erdmann, Bedford und Raspe[5]) mit Erfolg bei der Ozonisation von Linolensäuren verwendet worden.

Von den wasserfreien aliphatischen Säuren ist Eisessig als Ozonisierungsflüssigkeit sehr beliebt. Er ist selbst gegen konzentriertes Ozon sehr be-

---

[1]) Harries, A. *343*, 340 (1905); C. *1906*, I, 542.
[2]) Harries und Häffner, B. *41*, 3101 (1908); C. *1908*, II, 1411.
[3]) Harries, A. *374*, 288 (1910); C. *1910*, II, 1196.
[4]) Semmler, B. *40*, 2959 (1907); C. *1907*, II, 596 und an vielen anderen Orten.
[5]) E. Erdmann, Bedford und Raspe, B. *42*, 1334 (1909); C. *1909*, I, 1699.

ständig. Die meisten Ozonide bleiben in ihm gelöst. Dadurch wird eine sehr gleichmäßige Ozonisation gewährleistet. Sehr explosive Ozonide lassen sich aber nicht gewinnen, da die Siedetemperatur des Eisessigs, auch im Vakuum, relativ zu hoch liegt. Seit man jedoch erkannte, daß man Ozonide auch in ihrer Eisessiglösung sehr gut spalten kann (siehe unten), bedient man sich seiner sehr gern, wenn man auf die Reindarstellung der Ozonide keinen Wert legt.

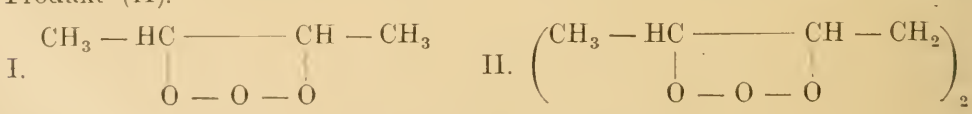
Von den angeführten beiden Ketonen, Aceton und Methyläthylketon, wird nur das erstere von Ozon wenig angegriffen. Beide führen aber leicht zu Trugschlüssen, da sie selbst als Carbonylverbindungen eine Aufnahmefähigkeit für Ozon besitzen.

Essigester wird zwar bei langer Einwirkung von Ozon gespalten unter Bildung von Essigsäure, hat aber doch wiederholt, besonders bei der Untersuchung von Kautschukregeneraten, erfolgreiche Verwendung gefunden[1]). Man kann die entstandene Essigsäure, wenn sie hinderlich sein sollte, mit Carbonaten abstumpfen.

Die Ozonisation von Verbindungen in Lösung oder auch in Gegenwart von Wasser oder verdünnten wässerigen Alkalien oder Säuren kann niemals zur Darstellung der reinen Ozonide führen, da diese auf die Dauer gegen Wasser nicht beständig sind. Es tritt infolgedessen sofort eine Zersetzung des zunächst entstehenden Ozonids ein. Es ist manchmal angebracht und von Vorteil, diese sofortige Zersetzung hervorzurufen. Die gangbarsten Methoden werden bei der Zersetzung der Ozonide Erwähnung finden.

Irgendwelche Vorschriften bei der Wahl des Lösungsmittels lassen sich nicht geben. Es kommt auf den jeweils vorliegenden Fall an. Die Entscheidung muß auf Grund von kleinen Vorversuchen gefällt werden. Dabei kann man dann auch zugleich feststellen, ob das entstehende Ozonid explosiv ist oder nicht, und ob man zweckmäßig kühlt, oder ob das Arbeiten bei Zimmertemperatur keinerlei Gefahren in sich schließt. Handelt es sich um Ozonide, die sich leicht bilden und nicht einer weiteren Veränderung unterliegen, so schadet es nichts, wenn sich das Ozonid in dem zur Lösung des Körpers verwendeten Lösungsmittel ausscheidet. Bei empfindlichen Ozoniden gelangt man dagegen häufig leichter zum Ziel, wenn man ein Lösungsmittel auswählt, in dem auch das Ozonid löslich ist.

Abgesehen davon, daß Abkühlung die Explosivität der Ozonide herabsetzt, ist zu beachten, daß bei starker Abkühlung sich häufig dimere Ozonide bilden. So erhielten Harries und Evers[2]) bei der Ozonisation von Butylen in flüssigem Chlormethyl unter guter Kühlung mit Kältemischung ein flüchtiges, monomeres Butylenozonid (I) neben einem nichtflüchtigen, dimeren Produkt (II).



Beide Ozonide ließen sich durch Destillation trennen.

Darstellung und Trennung der Ozonide des symmetrischen Butylens. Je 5—10 g Butylen wurden über Phosphorpentoxyd geleitet und dann in einem Ozonisiergefäß

[1]) Harries und Fonrobert, B. *46*, 733 (1913); C. *1913*, I. 1422.
[2]) Harries und Evers, A. *390*, 238 (1912); C. *1912*, II. 1264.

verdichtet. Dann wurde soviel Chlormethyl in dem gleichen Gefäß verdichtet, bis das Gesamtvolumen 100—200 ccm betrug. Das Chlormethyl wurde vorher besonders gereinigt, indem es so lange mit Brom versetzt wurde, wie noch Entfärbung erfolgte. Darauf wurde es erst durch Kalilauge zur Entfernung von überschüssigen Brom, dann zum Trocknen durch eine lange, mit Phosphorpentoxyd beschickte Röhre geleitet.

Zur Ozonisation wurde Reinozon verwendet. Es wurden stets nur so kleine Mengen zur Zeit ozonisiert, da das entstehende Ozonidgemisch unter Umständen heftig explodiert. Die Ozonisation des Butylens in flüssigem Chlormethyl wird unter guter Kühlung mit Kältemischung durchgeführt. Dabei wird um so mehr flüchtiges Ozonid erhalten, je schneller man die Ozonisation durchführt. Der Sättigungspunkt wird daran erkannt, daß sich die Lösung durch nicht mehr absorbiertes Ozon blau färbt. An diesem Punkte unterbricht man die Ozonisation und läßt nun langsam das Chlormethyl durch eine lange, mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre abdunsten, die zum Schutze gegen Luftfeuchtigkeit dienen soll. Nach dem vollständigen Verschwinden des Chlormethyls hinterbleibt ein farbloses Öl von Glycerinkonsistenz und sehr charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt ungefähr 75%. Das Produkt brennt, in die Flamme gebracht, lebhaft ab, explodiert aber auf das heftigste, wenn man es in einem Röhrchen auf etwa 125° im Glycerinbade erhitzt. Zur Reinigung wurde das Öl der Destillation im Vakuum unterworfen; wegen der Flüchtigkeit des einen Teiles durfte der Druck nicht zu niedrig gewählt werden. Es wurden von 8,5 g Rohozonid folgende Fraktionen erhalten:

I. Vorlauf	bis 19° unter 24—26 mm	0,3 g
II. Fraktion	19—30° unter 22—24 mm	2,7 g
III. Fraktion	30—35° unter 19—23 mm	0,1 g
IV. Rückstand		5,0 g

Die Ausbeute an flüchtigem Produkt betrug im Durchschnitt etwa 38—40%, die an Rückstand etwa 60%.

Das normale, monomere Butylenozonid ist in der Fraktion II enthalten. Bei mehrfacher Rektifikation wurde ein bei 15—16° unter 20 mm Druck siedendes, farbloses Liquidum erhalten, das einen betäubenden Geruch besitzt, sehr flüchtig ist, auf einem Uhrglas so schnell wie Chloroform verdunstet und von allen Lösungsmitteln, auch von Wasser, leicht aufgenommen wird.

Das dimere, aber sonst auch normale Butylenozonid ist in dem nicht flüchtigen Rückstand der Vakuumdestillation enthalten. Zuerst ist es noch von etwas beigemengtem monomerem Ozonid dickflüssig. Bewahrt man den farblosen, glasklaren Sirup einige Tage im Vakuumexsiccator auf, bis sich das monomere Ozonid vollkommen verflüchtigt hat, so wird er ganz zähflüssig und fast geruchlos. In organischen Solventien ist er noch löslich, von Wasser wird er nur sehr wenig aufgenommen. Beim Erhitzen auf etwa 125° tritt heftige Explosion ein. Der Körper läßt sich weder destillieren, noch aus einem Lösungsmittel durch ein anderes umfällen.

Die Anzahl der möglichen Anlagerungsprodukte wird unter Umständen noch größer, wenn man statt mit Reinozon mit hochkonzentriertem Rohozon arbeitet. Speziell beim Butylen bilden sich dann auch die Anlagerungsprodukte des dem Ozon beigemengten Oxozons, die sog. Oxozonide. Von diesen existieren wieder eine monomere und eine dimere Form. Die Trennung der beiden Körper geschieht auf die gleiche Weise wie bei den Ozoniden, jedoch ist die absolute Reinheit der Endprodukte noch schwieriger zu erreichen.

Die normalen Ozonide des Butylens gehen durch Behandeln mit Rohozon nicht in die Oxozonide über, sondern bleiben unverändert; dagegen geben die Oxozonide unter Umständen ein Atom Sauerstoff ab und verwandeln sich in die entsprechenden Ozonide[1]).

Bei der Ozonisation von aromatischen Verbindungen ist unter anderem zu beachten, daß hochkonzentriertes Rohozon die Doppelbindungen des Kerns angreift, während gewaschenes Reinozon meistens nur auf die Doppelbindungen der Seitenketten einwirkt.

[1]) Harries und Evers, s. o.

Neben der Konzentration des angewendeten Ozons spielen die Kon-zentration der mit Ozon zu behandelnden Lösungen sowohl, wie auch schließlich das Lösungsmittel eine erhebliche Rolle, so daß je nach den verschiedenen Bedingungen verschiedene Körper erhalten werden können.

Ganz allgemein läßt sich sagen, daß man zu reineren Ozoniden gelangt, wenn man in nicht zu konzentrierter Lösung arbeitet. Auch soll die Ozonkonzentration nicht zu stark sein. Nimmt man auf diese beiden Punkte keine Rücksicht, so entstehen die verschiedenen Ozonide und Oxozonide nebeneinander, u. U. wird auch, wie bei Körpern der Citronellal- und Citralreihe, Wasser abgespalten[1]) und ein Diozonid erhalten. Speziell bei den genannten Verbindungen erhielt erst Seitz[2]) die ormalen Ozonide, als er mit gewaschenem Ozon arbeitete und weitgehend verdünnte Lösungen ozonisierte. Bei ganz empfindlichen Verbindungen muß man die Ozonkonzentration noch weiter herabsetzen. So gelang es erst, zu reinen Ozoniden der Phenole mit ungesättigten Seitenketten zu kommen, als man in die sehr stark verdünnten Lösungen Ozon von nur 1% einleitete.

Darstellung von Isoeugenolozonid[3]). 5 g Isoeugenol werden in 250 g Hexan mit 1%igem Ozon gesättigt. Dieses wird in der Weise bereitet, daß gewöhnliches 14%iges Rohozon, mit dem Apparat von zehn nebeneinander geschalteten Ozonröhren erzeugt, zunächst durch 5%ige Natronlauge, danach durch konzentrierte Schwefelsäure und schließlich durch ein 40 cm langes, mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr geleitet wird. Durch letzteres wird der Ozongehalt noch beträchtlich herabgesetzt, so daß man schließlich etwa ein 1%iges Ozon zur Verfügung hat.

Bei der Ozonisation des Isoeugenols scheidet sich ein gelber Sirup von wenig explosiven Eigenschaften ab.

Sehr instruktiv ist auch die Darstellung des Äthylenozonids nach Harries und Kötschau[4]), da bei der Gewinnung dieses Körpers die Temperatur, die Konzentration des Ozons und die Konzentration der Lösung eine wichtige Rolle spielen. Eine Beschreibung derselben gibt zugleich ein anschauliches Bild einer schwierigen Ozonisation.

Darstellung von Äthylenozonid. Das nach der gewöhnlichen Methode aus Alkohol und Schwefelsäure gewonnene Äthylen wird mittels Durchleiten durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung von Kohlenoxyd befreit und durch flüssige Luft verdichtet. Als Lösungsmittel bei der Ozonisation dient flüssiges Chlormethyl.

Will man zu reinem Äthylenozonid gelangen, so ist es notwendig, von vornherein mit der größten Peinlichkeit jede Spur von Wasser auszuschließen. Die Gase müssen daher über Phosphorpentoxyd vor der Kondensation getrocknet, und außerdem muß jede Berührung der kondensierten Gase mit der Atmosphäre vermieden werden. Harries und Kötschau benutzen dazu folgende Apparatur (Abb. 18).

a ist das Gefäß, welches zur Verdichtung der Gase und gleichzeitig zum Ozonisieren dient. Es besitzt ein Zu- und ein Ableitungsrohr, deren Enden außen bei d und d_1 stark erweitert sind, so daß man sie später leicht am Ozonapparat über die Quecksilberverschlüsse stülpen kann. Zunächst werden diese Zu- und Ableitungsröhren mit zwei mindestens 50 cm langen, mit Phosphorpentoxyd beschickten Röhren b und b_1 verbunden, die ihrerseits zum Schutze des Phosphorpentoxyds vor frühzeitigem Verbrauch noch mit Chlorcalciumröhren c und c_1 versehen sind. Darauf wird das mehrfach

[1]) Harries, K. Langheld und Himmelmann, B. *40*, 2823 (1907); *41*, 2187 (1908); C. *1907*, II, 528 und *1908*, II, 414. [2]) Seitz, Inaug.-Dissert., Kiel 1913.

[3]) Harries und Reinhold Haarmann, B. *48*, 32 und 868 (1915); C. *1915* I, 367 und II, 186.

[4]) Harries und Kötschau, A. *343*, 325 (1905); B. *42*, 3305 (1909); C. *1906*, I. 542 und *1909*, II, 1536.

gewaschene und getrocknete Äthylen (etwa 5—6 l) durch b in a eingeleitet und mit flüssiger Luft kondensiert, nachdem man vorher kurze Zeit durch den nicht gekühlten Apparat einen ganz trockenen Luftstrom zur Entfernung von Feuchtigkeit geschickt hat. Sodann wird Chlormethyl aus einer Bombe entnommen und ebenfalls bei b eingeleitet, indem man durch allmähliches Hinaufziehen des Einleitungsrohres eine Verstopfung durch etwa gefrorenes Chlormethyl verhindert. Man kondensiert etwa 150 ccm flüssiges Chlormethyl. Nun wird die flüssige Luft aus dem Dewargefäß bei a entfernt und vor dem Einleiten des Ozons durch Ätherkohlensäuremischung ersetzt, einmal,

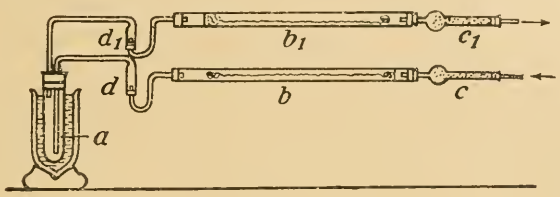


Abb. 18.

weil das Chlormethyl bei der Temperatur der flüssigen Luft gefroren ist, und zweitens, weil die flüssige Luft bei einer etwa auftretenden Explosion diese noch intensiver gestalten möchte. Allerdings läßt sich beim Durchleiten des Ozonstromes bei der Temperatur von etwa —70° nicht vermeiden, daß eine nicht unbedeutende Menge Äthylen und Chlormethyl gasförmig mit fortgerissen wird.

Man wird daher gezwungen, um die Ozonisation nicht unnötig lange fortsetzen zu müssen, ein Ozon von möglichst hohem Ozongehalt zu wählen. Es empfiehlt sich, mit etwa 7%igem Ozon zu arbeiten. Dieses erhält man leicht durch mehrmaliges Waschen des Rohozons mit 5%iger Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure. Um das Ozon von den letzten Spuren Feuchtigkeit ohne einen weiteren Verlust an Ozon zu befreien, wird das ozonisierte Gasgemisch durch eine Glasspirale geleitet, die mit Ätherkohlensäuregemisch gekühlt wird. Diese hält die Wasserdämpfe, die beim Passieren

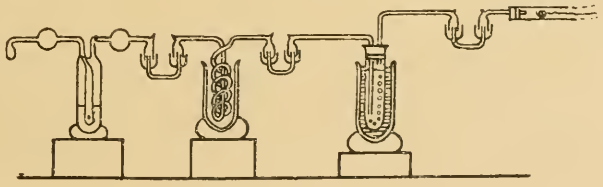


Abb. 19.

der Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure noch zurückbleiben, durch Kondensation zurück. Die Ozonisationsapparatur wird durch die Abbildung 19 veranschaulicht.

Das Ende der Ozonisation erkennt man an einer schwach blauen Färbung der Chlormethyllösung durch gelöstes freies Ozon. Man hebt nun das Ozonisationsgefäß aus der Ätherkohlensäuremischung, verbindet Zu- und Ableitungsröhre wieder mit den Phosphorpentoxydröhren, damit aus der Atmosphäre kein Wasser eintreten kann, und siedet das Chlormethyl allmählich ab. Zum Schluß entfernt man die letzten Reste desselben durch Eintauchen des Gefäßes in Wasser von 20°.

Man erhält auf diese Weise 2—3 g eines wasserklaren, farblosen Öles von der Konsistenz etwa des Chloroforms und von äußerst intensivem, betäubendem und etwas stechendem Geruch. Das Öl läßt sich bei 18° unter 16 mm Druck destillieren. Wird es in irgendeiner Weise erhitzt, so explodiert es, unter Umständen sehr heftig.

Neben den bisher erwähnten Einflüssen spielt auch manchmal das Lösungsmittel selbst eine Rolle, so daß man bei der Ozonisation desselben Körpers zu verschiedenen Produkten gelangt, je nachdem, in welchem

Lösungsmittel man die Ozonisation vornimmt. So stellte G. Wagner[1]) aus Cyclopenten durch Ozonisation mit gewaschenem Ozon und unter Ätherkohlensäurekühlung ein polymeres Ozonid dar, wenn er in Chloräthyl ozonisierte. Dagegen wurde das monomere Ozonid erhalten, wenn er das Cyclopenten statt in Chlormethyl in Hexan löste. Ebenso wurde mit Starkozon in Tetrachlorkohlenstoff das monomere Cyclopenten-Oxozonid abgeschieden, während sich in Chloroform das feste polymere Oxozonid abschied, wobei etwa gebildetes monomeres Produkt in Lösung blieb.

c) Die Ozonisationsdauer.

Die Ozonisationsdauer ist abhängig von den jeweils herrschenden Bedingungen, am meisten aber von der angewendeten Ozonkonzentration. Unter normalen Umständen rechnet man, daß man in 1 Stunde 0,5—1,0 g Substanz mit Ozon absättigen kann. Das Ende der Reaktion erkennt man in den meisten Fällen daran, daß eine Auflösung von Brom in Eisessig, die so konzentriert ist, daß sie schwach gelb gefärbt ist, beim tropfenweisen Zugeben zu einer Probe der Reaktionsflüssigkeit nicht mehr sofort entfärbt wird, sondern diese deutlich gelb färbt. Ozonisiert man bei sehr niedrigen Temperaturen, so wird die Flüssigkeit nach dem Absättigen des gelösten Körpers durch überschüssiges Ozon blau gefärbt.

Diese Färbung durch Ozon benutzt H. Erdmann[2]), um die Ozonidbildung titrimetrisch zu bestimmen.

Titration mit Ozon-Phosgenlösungen. Etwa 200 ccm frisch destilliertes Phosgen werden in einem Kölbchen in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther, die sich ihrerseits in einer großen versilberten Weinholdschen Schale befindet, auf etwa —70° abgekühlt und durch Durchleiten eines ozonisierten Sauerstoffstromes mit Ozon gesättigt. Will man stark konzentrierte Ozonlösungen herstellen, so muß man mit der Temperatur noch weiter heruntergehen, bis etwa —118°. Stärkere Abkühlung ist bei Verwendung von Phosgen nicht möglich, da es bei dieser Temperatur erstarrt. Meistens sind jedoch so konzentrierte Lösungen des Ozons nicht erforderlich.

Die Titration selbst wird in kalibrierten, vierwandigen, unversilberten Weinholdschen Gefäßen ausgeführt. Das Gefäß wird zunächst durch Ausspülen mit flüssiger Luft gehörig abgekühlt, dann je 25 ccm der schön blauen Ozonlösung eingetragen und nun mit der zu untersuchenden Lösung titriert, die mit Tetrachlorkohlenstoff hergestellt ist. Man benutzt zweckmäßig Lösungen, deren Molekularvolumen etwa 10000 beträgt. Das Ende der Titration erkennt man an dem Verschwinden der blauen Ozonfarbe. Man stellt die Ozonlösung gegen bekannte, leicht reagierende und normale Ozonide bildende Substanzen ein. Es läßt sich mit der Methode feststellen, wieviel Ozon ein Molekül eines Körpers unter den angewendeten Bedingungen aufnimmt.

Sicherer ist es jedoch stets, nach Harries das Ozonid als solches darzustellen und zur Analyse zu bringen.

Die Ozonisation verläuft immer quantitativ. Durch genügend lange Einwirkung wird der gesamte ozonisierbare Körper auch vollständig in das Ozonid übergeführt.

d) Die Isolierung der Ozonide und ihre Reinigung.

Je nachdem, ob man ein Lösungsmittel bei der Ozonisation angewendet hat, in dem das entstehende Ozonid löslich ist, oder ein solches, in dem sich

[1]) Harries und G. Wagner, A. *410*, 29 (1915); C. *1915*, II, 950.
[2]) H. Erdmann, A. *362*, 133 (1908); C. *1908*, II, 1087.

das Ozonid ölig oder krystallinisch abscheidet, wird die Aufarbeitung eine verschiedene sein. In letzterem Falle wird man das Ozonid auf irgendeine Weise durch Abgießen, Absaugen od. dgl. von dem Lösungsmittel trennen und dann auf geeignete Weise trocknen. In allen Fällen empfiehlt es sich, vor der Verarbeitung größerer Mengen eines neuen Ozonids dieses in kleiner Menge darzustellen und auf seine Explosivität zu prüfen. Zu dem Zwecke bringt man das möglichst vom Lösungsmittel befreite Ozonid auf einen Platinspatel und erhitzt es vorsichtig in einer Flamme. Man erkennt dann an der Art des Verpuffens sehr bald, ob man es mit einem gefährlichen oder harmlosen Körper zu tun hat. Immerhin empiehlt es sich auch, wenn man eine gewisse Harmlosigkeit festgestellt hat, größere Mengen Ozonid nicht an der Luft stehen zu lassen, sondern nach Möglichkeit bald zu verarbeiten. Es ist wiederholt vorgekommen, daß Ozonide beim Stehen ohne ersichtliche Ursache plötzlich sich erhitzten und unter Umständen unter explosionsartigen Erscheinungen verbrannten. Durch kühle Aufbewahrung im Vakuumexsiccator ist diese Gefahr jedoch fast ganz zu beseitigen.

Ist das Ozonid in Lösung, so dampft man diese zweckmäßig, ebenfalls nach vorheriger Probe mit einer kleinen Menge, im Vakuum bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur ein. Nur bei sehr explosiven Ozoniden wird man das Lösungsmittel so wählen, daß man bei noch niedrigerer Temperatur eindampfen kann.

Man erhält so das Ozonid als ölige oder halbfeste bis feste Masse. Da die Ozonisation quantitativ verläuft, ist das rohe Ozonid bereits häufig so rein, daß es bei der Analyse brauchbare Resultate liefert.

Zur Reinigung kann man verschiedene Wege einschlagen. Ist das Ozonid ziemlich fest, so läßt es sich mit bestimmten Lösungsmitteln, in denen es selbst unlöslich ist, waschen. Ozonide niedrigmolekularer Verbindungen, wiez. B. die des Äthylens, Butylens usw., lassen sich durch vorsichtige Destillation rein gewinnen. Bei allen anderen Ozoniden kann man eine Reinigung nach der von Harries[1]) zuerst beim Kautschukozonid angewandten Methode des Umfällens aus Essigester mit Petroläther erzielen. Man löst zu dem Zweck das Ozonid in möglichst wenig Essigester auf und versetzt die Lösung mit dem vielfachen Volumen niedrig siedenden Ligroins oder Petroläthers. Dabei fällt das Ozonid wieder aus. Allerdings ist mit jedem Umfälen ein erheblicher Verlust verbunden. Nur in ganz seltenen Fällen kann man das Ozonid direkt umkrystallisieren. So wurde aus dem Cyclohexen von Harries und von Splawa-Neyman[2]) neben einem öligen Produkt, dem sog. β-Ozonid, ein aus Alkohol umkrystallisierbares α-Ozonid gewonnen.

Gewinnung der verschiedenen Cyclohexenozonide und ihre Reinigung.

α-Ozonid. 10 g Cyclohexen werden in 200 ccm Hexan gelöst und so lange ozonisiert, bis eine Probe Brom nicht mehr entfärbt, wozu 5—6stündiges Einleiten eines 8—10%igen Ozonstromes nötig ist. Das ausgeschiedene Ozonid wird dann filtriert und mehrmals mit absolutem Äther gewaschen. Man erhält direkt etwa 11 g festes Ozonid, während aus den Äther- und Hexanmutterlaugen noch etwa 5—6 g öliges Ozonid gewonnen werden

[1]) Harries, B. *38*, 1195 (1905); C. *1905*, I, 1246.

[2]) Harries und von Splawa-Neyman, B. *41*, 3552 (1908); C. *1908*, II, 1679.

können. Das ölige Ozonid wird aber bei einigem Stehen teigförmig, und durch wiederholtes Waschen mit Äther lassen sich noch 3—4 g festes Ozonid daraus abscheiden, so daß schließlich nur ein ganz geringer Rückstand verbleibt. Die Ausbeute ist also beinahe quantitativ. Das Ozonid bildet eine weiße, körnige Masse und schmilzt gegen 75° unzersetzt. Es löst sich ziemlich leicht in Chloroform, warmem Essigester, Benzol, Toluol, schwerer in Eisessig, Äther, Aceton und Methylacetat, sehr wenig in Hexan, Methyl- und Äthylalkohol. Aus siedendem Alkohol läßt sich das Ozonid umkrystallisieren. Es kommt dann in kleinen, sternförmig gruppierten, weißen Nädelchen heraus, die den vorhin angegebenen Schmelzpunkt besitzen und sich gegen 90° unter Aufschäumen zersetzen. Beim Umkrystallisieren sind aber starke Verluste nicht zu vermeiden.

β-Ozonid. 10 g Cyclohexen werden in 200 g Tetrachlorkohlenstoff mit Ozon behandelt, wozu etwa 8 Stunden bis zur Sättigung erforderlich sind. Das ausgeschiedene, feste Ozonid (13 g) wird mit Äther ausgekocht, wobei 10,5 g ungelöst bleiben; aus dem Äther und Tetrachlorkohlenstoff lassen sich 5,5 g einer halbfesten Masse gewinnen, so daß im ganzen 16 g Ozonid erhalten werden, während sich für $C_6H_{10}O_3$ 15,8 g berechnen. Aus der halbfesten Masse kann durch wiederholtes Waschen mit Äther noch eine weitere Portion der festen Verbindung isoliert werden, so daß schließlich nur wenig öliges Produkt übrigbleibt. Dieses feste Ozonid ist aber ein Gemisch der α- und β-Form. Zu ihrer Trennung kocht man es am besten mit der gleichen Menge absoluten Alkohols 10mal aus. Dabei bleibt ungefähr die Hälfte des Gewichts ungelöst und zeigt dann den Schmelz- und Zersetzungspunkt 115—120°. Aus dem Alkohol krystallisiert ein Teil des α-Ozonids vom Schmelzpunkt 75°. Das β-Ozonid wird von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen. Erhitzt man es längere Zeit mit absolutem Alkohol oder Essigester unter Rückfluß, so geht es allerdings in Lösung; dabei tritt aber eine Veränderung ein, indem das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibende Öl nicht wieder zum Erstarren zu bringen ist.

Krystallisierte Ozonide wurden ferner z. B. auch bei der Ozonisation der Phenylpropiolsäure[1]) und des Benzols[2]) beobachtet. Dieses letztere ist jedoch so explosiv, daß es nicht gelang, es näher zu charakterisieren.

e) Eigenschaften der Ozonide.

Die Ozonide bilden meist mehr oder weniger dicke Öle oder glasige, farblose Sirupe. Seltener sind es feste, amorphe Massen oder gar krystallinische Körper. Der Geruch ist entweder nur schwach oder stechend charakteristisch. Die Ozonide niedrigmolekularer Körper sind unter Umständen im Vakuum destillierbar, wie z. B. das 1-Phenylbuten-2-ozonid[3]), das Butylenozonid[4]), das Propylenozonid[5]) und das Hexylenozonid[6]). Diese Ozonide sind auch bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, während die meisten anderen Ozonide im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampfen. Im allgemeinen sind die Ozonide ziemlich unbeständig. Sie zersetzen sich häufig schon beim Stehen ohne äußeren Anlaß, unter Umständen explosionsartig. So bildet Trichloräthylen[7]) ein schon bei —79° sich langsam zersetzendes, äußerst explosives Ozonid. Toluol[8]) und Mesitylenozonid[9]) zerfallen bereits bei 0°,

[1]) Harries und Thieme, B. *40*, 4905 (1907); C. *1908*, I, 450.

[2]) Harries und Weiß, B. *37*, 3431 (1904); C. *1904*, II, 1111; A. *343*, 311 (1905); C. *1906*, I, 542.

[3]) Harries und de Osa, B. *37*, 842 (1908); C. *1904*, I, 1143.

[4]) Harries und Evers, B. *45*, 936 (1912); A. *390*, 235 (1912); C. *1912*, I, 1809 und II, 1264.

[5]) Harries und Häffner, B. *41*, 3098 (1908); C. *1908*, II, 1411.

[6]) Harries und Häffner, A. *374*, 330 (1910); C. *1910*, II, 1196.

[7]) E. Erdmann, J. pr. [2] *85*, 78 (1912); C. *1912*, I, 714.

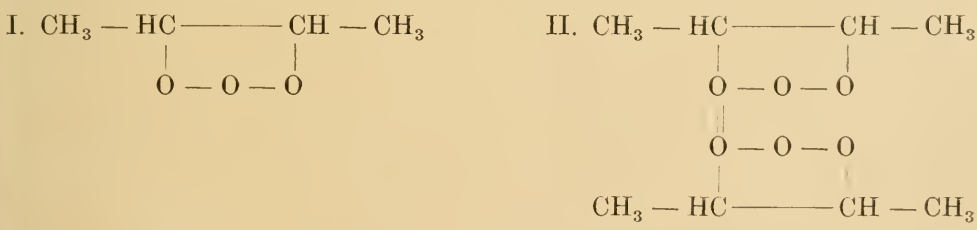
[8]) Harries und Weiß, A. *343*, 370 (1905); C. *1906*, I, 542.

[9]) Harries und Weiß, s. o.

dagegen sind wieder andere Ozonide, wie z. B. das des Citrals[1]), verhältnismäßig lange ohne jede Zersetzung haltbar. Es ist bisher nicht möglich, eine Regel für die Stabilität der Ozonide aufzustellen, die auch nur allgemein Gültigkeit hätte. Es ist, wie schon erwähnt, bei der Untersuchung eines neuen Ozonides unerläßliche Bedingung, erst an einer kleinen Probe (1—2 g) sein Verhalten in dieser Hinsicht zu studieren, da nur auf diese Weise ein Schutz gegen unvorhergesehene Explosionen möglich ist.

Die meisten Ozonide werden von allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin (Petroläther) mehr oder weniger leicht aufgenommen. Schwerlösliche Ozonide sind unter anderen vom Pinen[2]) und Cyclooctadien[3]) bekannt geworden. In Wasser sind fast alle Ozonide schwer löslich; meistens tritt aber in Berührung mit Wasser baldige Zersetzung ein. Auch in betreff der Löslichkeit der Ozonide lassen sich keine allgemein gültigen Regeln aufstellen. Man kann nur sagen, daß bisher kein Fall bekannt geworden ist, daß ein aliphatisches Ozonid beim Ozonisieren aus Lösungsmitteln wie Chlormethyl, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausgefallen wäre. Dagegen scheiden sich die Ozonide hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe, auch solche mit anderen Ringsystemen als dem Sechsring, in den angegebenen Lösungsmitteln fast ausnahmslos als dicke Öle oder als gelatinöse Massen, häufig sogar quantitativ aus.

Das Molekulargewicht der Ozonide wurde nach den üblichen Methoden bestimmt und meist einfach gefunden. Nur in einigen Fällen, besonders wenn bei starker Kühlung ozonisiert wurde, konnten auch dimere Ozonide festgestellt werden, so z. B. beim Äthylen[4]) und Butylen[5]). Während dem monomeren Produkt die bekannte Formel I zugeschrieben wird, glaubt Harries, daß das dimere Produkt die Formel II besitzt.



Eine Stütze findet diese Annahme in der Bestimmung der Refraktion, die aber infolge der Schwierigkeit, absolut reine Ozonide darzustellen, nicht absolut sichere Werte ergab[6]).

Die Analyse der meisten Ozonide läßt sich ohne besondere Schwierigkeiten durchführen, wenn man nur vorsichtig genug verbrennt und gegebenenfalls das Ozonid mit indifferenten Körpern mischt. Die Elementaranalyse der sehr explosiven Ozonide wurde in der Weise mit Erfolg durchgeführt[7]), daß man das Ozonid ganz in Kieselgur einbettete. Das leicht flüchtige Äthylen-

---

[1]) Harries und Himmelmann, B. *40*, 2823 (1907); C. *1907*, II, 528.

[2]) Harries und H. Neresheimer, B. *41*, 38 (1908); C. *1908*, I, 522.

[3]) Harries, B. *41*, 671 (1908); C. *1908*, I, 1383.

[4]) Harries und Kötschau, A. *343*, 325 (1905); B. *42*, 3305 (1909); C. *1906*, I, 542 und *1909*, II, 1536.

[5]) Harries und Evers, B. *45*, 936 (1912); A. *390*, 235 (1912); C. *1912*, I, 1809 und II, 1264. [6]) Harries, A. *374*, 288 (1910); C. *1910*, II, 1196.

[7]) Harries und Kötschau, A. *343*, 325 (1905); C. *1906*, I, 542.

ozonid wurde, um das Verdunsten beim Abwägen zu vermeiden, in einem Kügelchen mit nicht zu enger offener Kapillare abgewogen. Die Öffnung der Kapillare wurde dann im Verbrennungsrohr in Kieselgur gebettet, so daß das Öl in das letztere hineindestillieren konnte, bevor es verbrannte; außerdem wurde Bleichromat angewandt. Auf diese Weise gelang es, auch die Analyse sehr explosiver und zugleich leicht flüchtiger Ozonide gut zu Ende zu führen.

f) Reaktionen der Ozonide.

Alle Ozonide scheiden aus Jodkalium Jod aus.

Indigolösung und Kaliumpermanganat werden entfärbt. Dagegen wird Brom nicht sofort aufgenommen. Man kann daher das Ende der Ozonisation mit einer Lösung von Brom in Eisessig nachweisen. Erst nach einiger Zeit wirkt das Brom auf das Ozonid ein. Es tritt dann Entfärbung ein. Die dabei stattfindende Reaktion ist noch nicht aufgeklärt.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzen sich die Ozonide unter Braunfärbung und Verkohlung. Unter Umständen tritt lebhaftes Verpuffen oder gar Explosion ein.

Beim Kochen mit Wasser bilden die Ozonide in der Regel Wasserstoffsuperoxyd. Dieses läßt sich entweder mit der Chromsäure-Äther- oder mit der Titansäurereaktion leicht nachweisen. Nur in wenigen Fällen gelang der Nachweis nicht. So konnte z. B. weder beim Benzol und seinen Homologen[1]), noch bei dreifach ungesättigten Körpern[2]) Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden. In anderen Fällen versagte der Nachweis, wenn primär reichliche Mengen von Peroxyden sich bildeten[3]).

Beim Kochen der Ozonide mit Wasser entstehen ferner neben Wasserstoffsuperoxyd meistens Aldehyde oder Ketone, die sich durch die ihnen eigenen Reaktionen nachweisen lassen. Die entstehenden Aldehyde geben der wässerigen Lösung reduzierende Eigenschaften. So wird Fehlingsche Lösung meistens reduziert und fuchsinschwefelige Säure entfärbt. Treten nur Ketone bei der Zersetzung auf, so versagen naturgemäß diese Reaktionen. Man muß dann zu den Additionsprodukten der Ketone greifen, um sie nachzuweisen. Die Reduktionsproben versagen ferner bei der Zersetzung der Ozonide aus Verbindungen mit dreifach ungesättigten Kohlenstoffatomen, da sich aus diesen lediglich Säuren bei der Spaltung mit Wasser bilden.

g) Spaltung der Ozonide.

Die Annahme, daß zur Spaltung der Ozonide unbedingt Wasser notwendig ist, hat sich als nicht richtig erwiesen. Man kann die Spaltung auch in wasserfreien Lösungsmitteln, wie Eisessig, Alkohol u. dgl. durchführen. Dabei entstehen im allgemeinen die gleichen Produkte, wenn auch bei Abwesenheit von Wasser die Entstehung der Peroxyde anscheinend etwas leichter vor sich geht.

---

[1]) Harries und Weiß, A. *343*, 370 (1905); C. *1905*, I, 542.
[2]) Harries, B. *40*, 4905 (1907); C. *1908*, I, 450.
[3]) Harries und Türk, B. *38*, 1630 (1905); C. *1905*, I, 1529.

a) Spaltung der Ozonide mit Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten.

Fast alle Ozonide lassen sich durch Kochen mit der 10 bis 20fachen Menge Wasser zersetzen. Überaus beständig sind nur die Sauerstoffadditionsprodukte der hydroaromatischen Körper. Besonders leicht zersetzlich mit Wasser sind die Ozonide des Mesityloxyds, Phorons, Äthylens u. a. Diese reagieren mit Wasser unter lebhafter Erwärmung, die so heftig sein kann, daß sie zur Explosion des noch nicht zur Zersetzung gekommenen Teiles des Ozonids führen kann.

Dementsprechend wird man zur präparativen Zersetzung der Ozonide von Fall zu Fall zu entscheiden haben, in welcher Weise man die Zersetzung vor sich nimmt. Sehr empfindliche Ozonide wird man auf Eis gießen, eine Zeitlang stehen lassen und dann vorsichtig erwärmen, um auch die letzten Spuren Ozonid zur Zersetzung zu bringen. Weniger empfindliche Ozonide kann man sofort mit Wasser langsam bis zum Kochen erhitzen, und schwer zersetzliche Ozonide müssen oft längere Zeit gekocht werden, ehe alles Ozonid vom Wasser angegriffen worden ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß häufig als Spaltprodukte Körper entstehen, die mit Wasserdampf flüchtig sind. In solchen Fällen ist am Rückfluß zu kochen oder das entweichende Wasser sofort abzudestillieren und das Destillat weiter zu untersuchen. Bei schwer zersetzlichen Ozoniden kann man in solchen Fällen auch sofort mit Wasserdampf destillieren.

Hinsichtlich der Spaltbarkeit der Ozonide durch Wasser bestehen nicht so große Unterschiede, wie es ursprünglich von Harries und Neresheimer[1]) angenommen wurde. Im allgemeinen sind die Ozonide der höheren, aliphatischen, einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe sehr stabil, ebenso wie die hydroaromatischen Ozonkörper. Dagegen sind die Ozonide der zweifach ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffe leicht, die der hydroaromatischen schwer spaltbar. Ozonide sauerstoffhaltiger Fettkörper sind fast durchweg schon durch Eiswasser leicht zersetzlich. Ebenso geht die Spaltung bei Ozoniden der Benzalkörper und ihrer sauerstoffhaltigen Abkömmlinge sehr rasch vonstatten. Von den verschiedenen Ringsystemen erwiesen sich die Ozonide von 6- und 7-Ringen gleich stabil gegenüber denen von 5-Ringen.

Durch die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Ozonide ist es möglich, eine Konstante der Ozonide festzulegen, die als Ersatz für den fehlenden Schmelzpunkt und alle anderen physikalischen, identifizierenden Methoden dienen kann. Eine besondere Arbeitsmethode wurde von Harries und von Splawa-Neyman[2]) ausgearbeitet. Es handelt sich hierbei natürlich um eine Methode, die nur bei stets gleicher Arbeitsweise zu einigermaßen brauchbaren Werten führen kann. Diese Werte sind auch dann natürlich nur relative.

Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Ozonide. $^1/_{20}$ Grammmolekül Ozonid wird in einem gewogenen und mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 100 ccm Wasser übergossen und in einem Glycerinbade auf 125° erwärmt. Der Beginn der Zersetzung wird von dem Punkt an gerechnet, wo sich Blasen aus der Flüssigkeit entwickeln und Schäumen eintritt. Dann wird in halbstündigen Zwischenräumen die Quantität des bis dahin beim Kochen noch unverändert gebliebenen Anteils

[1]) Harries und H. Neresheimer, B. *39*, 2846 (1906); C. *1906*, II, 1422.
[2]) Harries und von Splawa-Neyman, B. *41*, 3552 (1908); C. *1908*, II, 1679.

gewogen. Man führt dies am besten so aus, daß man die wässerige Lösung nach dem Erkalten einfach abgießt, den Kolben mit dem zähflüssigem Ozonid, das sich beim Umschwenken des Kolbens fast ganz an die Wände gesetzt hat, im Vakuum trocknet und dann wägt. Ein Filtrieren und Wägen des unzersetzten Ozonids auf dem Filter ist nicht gut möglich, weil sonst nachher bei der Weiterbehandlung mit dem gleichen Volumen Wasser bis zur vollständigen Zersetzung zu große Verluste entstehen.

Nach diesem Prinzip wird immer gearbeitet, wenn es sich darum handelt, in der gleichen Operation auch die Bestimmung der Spaltungsprodukte vorzunehmen, da man hierzu möglichst konzentrierte, wässerige Lösungen benutzen muß. Kommt es nur auf die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit selbst an, so kann man jedesmal von Halbstunde zu Halbstunde neue, gleiche Gewichtsmengen Wasser anwenden. Die Zersetzung verläuft dann etwas glatter. Trägt man die gefundenen Gewichtsmengen des noch unzersetzten Ozonids auf die Ordinate und die entsprechenden Zeiten auf die Abszisse eines Koordinatensystems auf, so erhält man Zersetzungskurven, welche die Verschiedenheit der Zersetzlichkeit der verschiedenen Ozonide deutlich zur Anschauung bringen.

Neben der Unterscheidung der Ozonide verschiedener Ringsysteme hat sich die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ozoniden auch zur Unterscheidung der verschiedenen Kautschukarten[1]) bewährt.

Es ist wiederholt versucht worden, die Spaltung der Ozonide mit Wasser sofort nach dem Entstehen durchzuführen, um so die Darstellung der unter Umständen schwierig oder gefährlich zu handhabenden Ozonide zu vermeiden. Meistens sind jedoch diese Versuche deshalb fehlgeschlagen, weil das Ozon dann auch auf die Zersetzungsprodukte einwirkt und so die Reaktion weitgehend anders gestalten kann. Man findet dann häufig neben bereits sekundären Zersetzungsprodukten noch größere Mengen des Ausgangsmaterials zurück. Immerhin sind doch unter Innehaltung besonderer Arbeitsmethoden oder bei der Ozonisation bestimmter Verbindungen Erfolge erzielt worden.

Semmler[2]) ozonisiert bei der Untersuchung der Terpene und ätherischen Öle fast durchweg in Benzol, das mit Wasser unterschichtet ist. Trotzdem auch Benzol gegen stärkeres Ozon nicht beständig ist, hat die Methode zur Konstitutionsbestimmung der angegebenen Körper manche Erfolge gezeitigt.

Ozonisation der β-Fencholensäure[3]) und Gewinnung der Ketonsäure $C_7H_{10}O_3$. 7 g β-Fencholensäure werden mit 7 ccm Benzol verdünnt. Hierzu werden 7 ccm Wasser gesetzt, und durch das Ganze wird ein lebhafter Strom von Ozon etwa 3 Stunden geleitet. Nach vollendeter Reaktion schüttelt man mit Äther aus und destilliert den Ätherrückstand direkt im Vakuum, wobei zum Teil Zersetzung des gebildeten Ozonids usw. stattfindet. Unter einem Druck von 12 mm siedet die entstandene Ketonsäure bei fast quantitativer Ausbeute bei etwa 166—170°.

Ozonisation von Santen[4]). 4 g Santen werden in Benzol gelöst und bei Gegenwart von Wasser ein starker Ozonstrom hindurchgeleitet. Nach etwa 4 Stunden wird das erhaltene ozonisierte Produkt mit Wasserdampf zersetzt, wobei mit letzterem nichts überdestillierte. Die zurückbleibende wässerige Lösung mußte das Oxydationsprodukt demnach in Lösung halten; aus diesem Grunde wurde die wässerige Lösung des Rückstandes unter Aussalzen ausgeäthert und der Äther abdestilliert.

In konzentrierter Salzsäure haben Harries und Lénárt[5]) α-Stilbazol zum α-Pyridylaldehyd oxydiert.

---

[1]) Harries, A. *395*, 211 (1913); C. *1913*, I, 1022.

[2]) Semmler; in einer ganzen Reihe von Arbeiten, die sich an dieser Stelle nicht alle aufführen lassen. Veröffentlicht in den Berichten von 1907 an.

[3]) Semmler und Bartelt, B. *39*, 3960 (1907); C. *1907*, I, 109.

[4]) Semmler, B. *40*, 4591 (1907); C. *1908*, I, 131.

[5]) Harries und Lénárt, B. *47*, 808 (1904); A. *410*, 1 (1915); C. *1914*, I, 1438; C. *1915*, II, 950.

Ozonisation von α-Stilbazol. α-Stilbazol wird in der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit gewaschenem, schwachem (6 bis 8%igem) Ozon behandelt. Die Dauer der Ozonisation beträgt pro Gramm Stilbazol etwa 2 Stunden. Sobald Bromwasser nicht mehr entfärbt wird, ist die Reaktion zu Ende. Die erhaltene Lösung wird, um etwa vorhandenes Ozonid zu zersetzen, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird im Vakuum bei 40—50° zur Trockne eingedampft. Der Benzaldehyd geht mit der Salzsäure über. Man ätherт aus und nimmt den Rückstand in Wasser auf, übersättigt mit Kaliumcarbonat und bläst den in Freiheit gesetzten Pyridylaldehyd mit Wasserdampf ab.

In gleicher Weise wurde von Harries und Reichard[1]) das Allylamin in salzsaurer Lösung zum Chlorhydrat des Aminoacetaldehyds oxydiert.

Entsprechend der Ozonisation basischer Verbindungen in saurer Lösung hat man auch versucht, saure Körper in alkalischer Lösung mit Ozon zu behandeln. Da aber Ozon gegen Alkali sehr empfindlich ist, so ist eine derartige Methode von vornherein wenig empfehlenswert und bisher auch nicht mit Erfolg durchgeführt worden.

Anders liegt der Fall, wenn man die rein dargestellten Ozonide mit alkalisiertem Wasser spaltet, um entstehende Säuren sofort zu binden. Die Verwendung von reinem Alkali ist natürlich nur angebracht, wenn keine empfindlichen Aldehyde oder Ketone entstehen, da diese sofort verharzen würden. Die Zugabe von Alkali zum Wasser erhöht in den meisten Fällen die Zersetzungsgeschwindigkeit. So wurde von Harries und H. Neresheimer[2]) die Zersetzung des Pinenozonids mit 10%iger Kalilauge in weniger als ein Fünftel der Zeit durchgeführt, die zu der Zersetzung mit reinem Wasser notwendig ist.

Die Behandlung von primär gebildeten Ozonidperoxyden in ätherischer Lösung mit Natriumbicarbonatlösung hat sich insofern vorteilhaft erwiesen, als man auf diese Weise zu den normalen Ozoniden gelangte. Harries und Thieme[3]) erhielten so aus dem Ölsäureozonidperoxyd das normale Ölsäureozonid.

Bei der Verarbeitung der Ozonide von Kautschukregeneraten hat sich der Zusatz von Calciumcarbonat zu dem Zersetzungswasser als vorteilhaft erwiesen. Dieses übt infolge seiner überaus geringen Alkalität keinerlei zersetzende Wirkung auf die entstehenden, äußerst empfindlichen Ketonkörper aus[4]).

β) Spaltung der Ozonide in wasserfreien Lösungsmitteln.

Von den zur Spaltung von Ozoniden benutzten wasserfreien Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, wasserfreier Ameisensäure und Eisessig hat sich nur der letztere als besonders vorteilhaft erwiesen. Die Ozonisation in Eisessig ist meist eine sehr gleichmäßige, da fast alle Ozonide in Eisessig gelöst bleiben, und so durch Einhüllung von Ausgangsmaterial durch das entstehende Ozonid keine Verunreinigungen des Ozonids möglich sind. Zur Darstellung der reinen Ozonide ist jedoch Eisessig deshalb nicht besonders geeignet, da er eine zu hohe Temperatur zur Verflüchtigung erfordert. Dieser

---

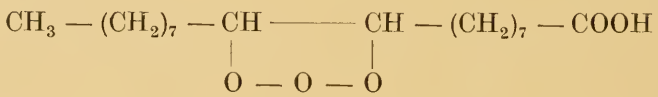
[1]) Harries und Reichard, B. *37*, 612 (1904); C. *1904*, I, 924.

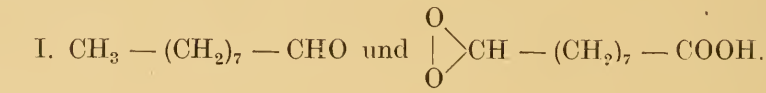
[2]) Harries und H. Neresheimer, B. 41, 38 (1908); C. *1908*, I, 522.

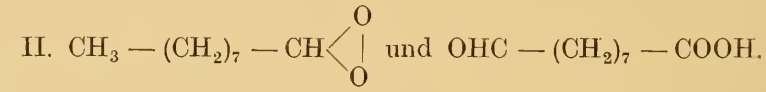
[3]) Harries und Thieme, B. *39*, 2844 (1906); C. *1906*, II, 1422.

[4]) Harries und Fonrobert, B. *46*, 733 (1913); A. *406*, 173 (1914); C. *1913*, I, 1422 und *1914*, II, 1239.

Umstand kommt nicht in Betracht, wenn man sofort in der Lösung das Ozonid wieder spaltet. Die Spaltung selbst geschieht in derselben Weise wie mit Wasser, durch einfaches Erwärmen oder entsprechend langes Kochen. Bei der Spaltung in Eisessig bilden sich leichter als bei der Spaltung mit Wasser Peroxyde, und zwar treten unter Umständen alle von der Theorie vorausgesehenen Möglichkeiten ein. Z. B. zerfällt das Ölsäureozonid in Eisessig in folgender Weise[1]):







Da ferner diese Peroxyde sich leicht in die isomeren Säuren umlagern, andererseits mit Wasser Aldehyde und Wasserstoffsuperoxyd liefern, so ist damit sowohl ein Auftreten der Säuren wie die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Spaltung erklärlich.

Bei der Spaltung der Ozonkörper mit Eisessig erhält man fast durchweg bessere Ausbeuten an Aldehyden als beim Kochen mit Wasser. Es scheint ein Teil des Sauerstoffs aus dem angelagerten Ozonid gasförmig zu entweichen, da stets beim Spalten mit Eisessig eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet:

Ganz so einfach stellt sich die Reaktion allerdings nicht dar. In dem entweichenden Gasgemisch finden sich nämlich auch häufig Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Ein Zusatz von Ameisensäure bei der Eisessigspaltung scheint die Aldehydbildung noch weiter zu verbessern, da eine Oxydation derselben noch energischer verhindert wird.

Reduktionen der Ozonide mit schwefliger Säure oder Aluminiumamalgam ergaben meistens dieselben Resultate wie bei der Zersetzung mit Wasser. Es entstehen aber bei weiterer Einwirkung der reduzierenden Agenzien auch die zugehörigen Alkohole. Dadurch wird die quantitative Bestimmung der Spaltprodukte erschwert[2]).

Reduktion von m-Dihydroxylolozonid. Das Dihydroxylol von Wallach, das nach der Vorschrift von Verley aus Methylheptenon darstellbar ist, wird in Chloroform gelöst und pro Gramm 1 Stunde mit Ozon behandelt. Dann destilliert man das Chloroform vorsichtig im Vakuum ab und reinigt den zurückbleibenden Sirup durch wiederholtes Fällen seiner Lösung in Essigester mit Petroläther. Beim Trocknen im Vakuum erhält man so einen wasserhellen Sirup von charakteristischem Geruch und relativer Beständigkeit. Er explodiert manchmal beim Stehen an der Luft

[1]) Harries und Frank, B. *42*, 446 (1909); A. *374*, 356 (1910); C. *1909*, I, 835 und *1910*, II, 1196.

[2]) Harries und H. Neresheimer, B. *39*, 2846 (1906); C. *1906*, II, 1422.

ohne erkennbare Ursache mit großer Heftigkeit. Die Reduktion dieses Ozonids wird in der Weise ausgeführt, daß man es in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam behandelt. Man reduziert so lange, bis eine abfiltrierte Probe beim Verdunsten des Äthers keine Ozonidreaktionen mehr anzeigt. (Betupfen des Öles mit konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxydreaktion). Dann wird vom Aluminiumschlamm abfiltriert und abgepreßt, der Schlamm wiederholt mit Äther ausgekocht, die ätherischen Lösungen vereint eingedunstet und das zurückbleibende Öl fraktioniert. Hierbei erhält man aus 10 g Diozonid 1,2 g Lävulinaldehyd vom Siedepunkt 77—80° unter 15 mm Druck. Die anderen Reduktionsprodukte wurden von Harries und Neresheimer nicht näher untersucht.

Mit größerem Erfolg wurden von Harries und R. Haarmann[1]) die Ozonide von Phenolen, bzw. Phenoläthern in Äther mit reinem Zinkstaub reduziert. Dabei entstehen nur die Aldehyde neben wenig Ausgangsmaterial und sehr wenig Harz, ganz im Gegensatz zu den sonst erhaltenen Resultaten nach den anderen gebräuchlichen Methoden. Es konnten so eine Reihe neuer und interessanter Phenolaldehyde dargestellt werden.

Reduktion von Isoeugenolozonid zum Vanillin. 20 g Isoeugenol werden in 1000 g trockenem Essigester mit 1%igem Ozon gesättigt. Nachher wird der Essigester im Vakuum bei 20° Heizbadtemperatur abdestilliert, der ölige Rückstand, das Isoeugenolozonid, in etwa 300 ccm Äther aufgenommen und durch allmählichen Zusatz von 120 g reinem Zinkstaub[2]) und 60 g Eisessig unter guter Kühlung und Schütteln reduziert. Nach dem Absaugen des unverbrauchten Zinkstaubes wird die Ätherlösung mit 100 g gefälltem Calciumcarbonat und 200 ccm Wasser einige Stunden geschüttelt, darauf der Äther abgehoben, die wässerige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die Äthermengen vereinigt und eingedampft. Der Rückstand liefert bei der Destillation im Vakuum zwei Fraktionen:

I. 120°	12 mm Druck	2 g Isoeugenol
II. 152—165°	12 mm Druck	13 g Vanillin
III. Rückstand		3 g Harz.

Die Fraktion II erstarrt sofort in der Vorlage zu einem Krystallkuchen vom Schmelzpunkt 73°, während reines Vanillin bei 79° schmilzt. Die Ausbeute beträgt etwa 71%. Man kann die Ausbeute noch wesentlich erhöhen, wenn man die Destillation unter stark vermindertem Druck bei 0,3—0,5 mm vornimmt.

h) Aufarbeitung der Spaltprodukte der Ozonide.

Ebenso wie die Ozonisation der verschiedenen Körper diesen gewissermaßen individuell angepaßt werden mußte, so lassen sich auch für die Verarbeitung der Mischungen, die beim Zersetzen der Ozonide entstehen, nur allgemeine Richtlinien angeben. Handelt es sich um unbekannte Ozonide, bei denen man aus den Spaltprodukten auf die Zusammensetzung des ozonisierten Körpers Rückschlüsse ziehen will, so ist man ganz darauf angewiesen, die jeweils beste Methode zur Identifizierung der Spaltprodukte durch Versuche nach den verschiedensten Richtungen hin zu ermitteln. Handelt es sich jedoch um Verbindungen, die in ihrer Konstitution wenigstens schon oberflächlich bestimmt sind, so kann man sich nach den theoretisch zu erwartenden Verbindungen bis zu einem gewissen Grade richten.

In zweiter Linie kommt es natürlich darauf an, in welcher Weise man die Spaltung vorgenommen hat.

---

[1]) Harries und R. Haarmann, B. *48*, 32 und 868 (1915); C. *1915*. I. 367 und II. 186.

[2]) Von Merck bezogen. Von Kahlbaum gelieferter wirkte zu stark und rief stets nach einiger Zeit explosionsartiges Aufkochen hervor.

Hat man in Wasser gespalten, so finden sich die Zersetzungsprodukte häufig in der wässerigen Lösung. Man filtriert diese dann von den Resten des unzersetzten oder verharzten Ozonids ab und dampft sie bei gewöhnlichem Druck, im Vakuum oder gar im Hochvakuum ein. Nur in Ausnahmefällen kann man in der wässerigen Zersetzungsflüssigkeit direkt ein Zersetzungsprodukt identifizieren. Harries und Weiß[1]) versetzten z. B. die bei der Zersetzung des Benzoltriozonids mit Wasser entstehende wässerige Lösung mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin und erhielten sofort ein gelbes Hydrazon, das sich als Glyoxalosazon erwies.

Als Beispiel der Gewinnung eines Ozonidspaltproduktes durch einfache Fraktionierung der Zersetzungsflüssigkeit diene die Gewinnung des Succindialdehyds.

Darstellung des Succindialdehyds[2]). 1,5-Hexadien wird in Chloroform mit Ozon gesättigt und das Chloroform vorsichtig im Vakuum eingedampft. Man erhält so das Ozonid als einen zähflüssigen, wasserhellen Sirup. Diesen trägt man in etwa die vierfache Menge Wasser ein und erhitzt auf dem Wasserbade allmählich bis zum Sieden. Man kocht so lange, bis alles in Lösung gegangen ist. Zur Gewinnung des reinen Succindialdehyds, der mit Wasserdämpfen sehr flüchtig ist, dampft man bei möglichst niedriger Temperatur unter möglichst vermindertem Druck ein. Es verbleibt dann im Kolben als Rückstand ein wasserheller Sirup, der mit Krystallen von Bernsteinsäure durchsetzt ist. Der Sirup läßt sich bei 65° unter 10 mm Druck destillieren und zeigt alle Eigenschaften des Succindialdehyds.

In den meisten Fällen wird es sich jedoch empfehlen, der wässerigen Zersetzungsflüssigkeit in anderer Weise die Zersetzungsprodukte zu entziehen. Oft führt Ausäthern, eventuell unter gleichzeitigem Aussalzen zum Ziel. So gewannen Harries und Türk[3]) aus dem 2,5-Dimethylhexadiendiozonid das Acetonylaceton durch Übersättigen der wässerigen Zersetzungsflüssigkeit mit Pottasche, Ausäthern und Fraktionieren des Ätherauszuges.

Entstehen bei der Spaltung des Ozonids in Wasser schwer oder gar nicht lösliche Verbindungen, so lassen sich diese leicht von der wässerigen Lösung trennen und für sich destillieren.

Solange nur wenige Spaltprodukte auftreten, kann man ohne weiteres die bisher angeführten Methoden benutzen. Da aber bei der Ozonidspaltung sowohl Aldehyde, bzw. Ketone als auch Säuren und eventuell Peroxyde entstehen, so ist die Trennung der Spaltprodukte meistens nicht so ganz einfach. Sie erfordert unter Umständen viel Geschick und eingehende Kenntnis der verschiedenen Möglichkeiten.

Aldehyde bzw. Ketone und Säuren trennt man meistens leicht dadurch, daß man die Säuren an irgendeine Base bindet. Benutzt man Alkalihydroxyde, so verharzen die Aldehydkörper und gehen der weiteren Untersuchung verloren. Besser benutzt man daher schwächer basische Verbindungen, wie Natriumbicarbonat oder Calciumcarbonat.

Die Spaltung von Ölsäureozonid unter Benutzung von Natriumbicarbonat[4]) ist ebenso wie seine Darstellung aus Ölsäure und ozonisiertem

---

[1]) Harries und Weiß, B. *37*, 3431 (1904); C. *1904*, II, 1111.
[2]) Harries und Türk, A. *343*, 360 (1905); C. *1906*, I, 542.
[3]) Harries und Türk, ebenda.
[4]) Harries und Thieme, A. *343*, 354 (1905); C. *1906*. I. 542.

Sauerstoff bereits in Band II Seite 131 beschrieben worden. Vgl. auch Band II S. 128.

Eine ausführlichere Vorschrift für die Herstellung und Spaltung des Ölsäureozonidperoxyds findet sich auf Seite 306.

Sehr bewährt hat sich bei schwierigen Untersuchungen von Ozonidzersetzungsprodukten die Abstumpfung der Säuren mit Calciumcarbonat. Auf diese Weise gelang es, aus den Ozoniden von Kautschukregeneraten das Diacetylpropan[1]) zu isolieren und neue Einblicke in die Konstitution des Citronellals[2]) zu gewinnen.

Zerlegung des Citronellaldimethylacetalozonids und die Untersuchung der Spaltprodukte. 460 g Ozonid wurden mit 700 ccm Wasser aufgenommen und 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Während der Zersetzung schieden sich im Halse des Kolbens und im Rückflußkühler größere Mengen Acetonsuperoxyd vom Schmelzpunkt 134° ab. Der Kühler war verbunden mit einem Ableitungsrohr, das mit dem anderen Ende in Bariumhydroxydlösung eintauchte. Während der Zerlegung, wie auch nachher, als die im Kolben und Kühler noch befindliche Kohlensäure verdrängt wurde, fiel Bariumcarbonat in dichten Flocken aus. 1 g Ozonid liefert 0,007 g CO_2. Die Hauptmenge der Spaltprodukte war in Wasser unlöslich. Sie wurde in Äther gelöst. Die Lösung wurde zur Trennung der Säuren mit etwas Wasser und Calciumcarbonat geschüttelt. Auf diese Weise gelangte man schließlich zu folgenden einzelnen Gemischen der Spaltprodukte, in denen die angegebenen Körper identifiziert werden konnten:

I. In Äther lösliche Produkte.

Diese wurden mit Calciumcarbonat getrennt in:

A. Aldehyde, Ketone und Peroxyde.
Durch Destillation wurden daraus erhalten:
1. Unter 110°, 13 mm Druck, siedende Anteile: Acetonsuperoxyd.
2. Über 110°, 13 mm Druck, siedende Anteile: Methyloctanonalperoxyd.
Beide Fraktionen wurden mit Alkalien behandelt und gaben:
1a. Methylcyclopentenaldehyd.
1b. β-Methylcyclopenten-1-carbonsäure-(1).
2a. Acet-p-tetrahydrotoluol.
2b. Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure.

B. Säuren: Ameisensäure. Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure und β-Methyladipinsäure.

II. In Wasser lösliche Produkte.

A. Destillat: Ameisensäure und Acetol.

B. Rückstand.
1. Aldehyde: Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure.
2. Säuren: Ameisensäure, Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure und β-Methyladipinsäure.

Erwähnt wurde bereits, daß die Gegenwart von Peroxyden häufig die Untersuchung der verschiedenen Spaltprodukte unangenehm erschwert. Nach Harries[3]) gelingt es häufig, diese Peroxyde durch Behandlung mit 10%iger Pottaschelösung oder mit 10%iger Natronlauge zu zerstören. Letztere wendet man nur bei höher siedenden Anteilen an, bei denen eine Polymerisation nicht weiter zu befürchten ist. Aus den Peroxyden der Ketone bilden sich bei solcher Behandlung die Ketone. Allerdings ist zu beachten, daß die

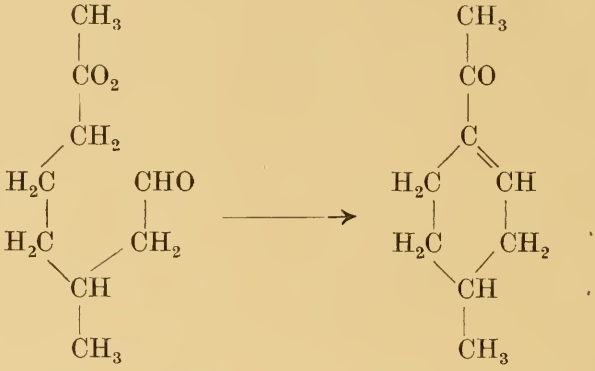
---

[1]) Harries und Fonrobert, B. *46*, 733 (1913); A. *406*, 173 (1914); C. *1913*. I. 1422 und *1914*, II, 1239.

[2]) Harries und Comberg. A. *410*, 1 (1915); C. *1915*, II. 950.

[3]) Harries. A. *410*. 1 (1915); C. *1915*, II, 950.

Natronlauge unter Umständen kondensierend einwirken kann. So entsteht aus dem Peroxyd des Methyloctanonals beim Erhitzen mit Kalilauge das Äthanoyl-4-methylcyclohexen-(1):



Legt man auf die neutralen Zersetzungsprodukte der Ozonide keinen Wert, so kann man die Spaltung sofort mit Natronlauge vornehmen. Es ist aber dann die Gefahr vorhanden, daß durch die Wirkung des Alkali etwa vorhandene Aldehyde verändert werden und die weitere Untersuchung stören. Es bildet sich nämlich bei der Spaltung durch die Einwirkung des entstehenden Wasserstoffsuperoxyds auf das Alkali leicht etwas Alkalisuperoxyd, das seinerseits die Aldehyde leicht oxydiert[1]).

Die Ozonisierung organischer Verbindungen in benzolischer Lösung in Gegenwart von Wasser nach Semmler (siehe oben) gestaltet die weitere Aufarbeitung der Spaltprodukte dadurch einfach, daß sofort eine Trennung in wasserlösliche und benzollösliche Körper erfolgt. Man äthert zweckmäßig die wässerige Lösung noch mehrmals aus und verarbeitet dann in bekannter Weise die beiden Flüssigkeiten weiter.

Es empfiehlt sich unter Umständen auch, einem wasserfreien Lösungsmittel geringe Mengen Wasser zuzusetzen, um die Spaltung des entstehenden Ozonids einzuleiten. Selten wird man allerdings auf diesem Wege sofort zu krystallinischen Verbindungen gelangen. Horrmann und Wächter[2]) unterwarfen Pikrotoxinsäure in Essigester der Ozonisation und erhielten bei Gegenwart geringer Mengen Wasser sofort die Pikrotoxinonsäure in schönen, großen Krystallen. Hierbei liegen die Verhältnisse allerdings besonders günstig, da sich als zweites Zersetzungsprodukt nur Formaldehyd, bzw. dessen Zersetzungsprodukte bilden.

Die Isolierung der Spaltprodukte bei der Ozonisation in Eisessig entspricht im allgemeinen völlig der mit Wasser gewonnenen. Da sofort im Eisessig durch Erhitzen zersetzt wird, braucht man nachher nur diesen im Vakuum abzudestillieren und erhält als Rückstand die höher siedenden Zersetzungsprodukte, die in bekannter Weise aufgearbeitet werden.

Bei sehr schwer zersetzlichen Ozoniden oder bei solchen, bei denen sich die aldehydischen Spaltungsprodukte nicht isolieren lassen, hat Harries eine Oxydationsmethode vorgeschlagen, die in den verschiedensten Fällen erfolgreich benutzt worden ist. Man sättigt den zu untersuchenden Körper

[1]) Harries, B. *39*, 3728 (1906); C. *1907*, I, 24.
[2]) Horrmann und Wächter, B. *49*, 1554 (1916); C. *1916*, II, 487.

in Eisessiglösung mit Ozon und fügt dann eine Eisessiglösung hinzu, die so viel krystallisierte Chromsäure enthält, daß auf jede Ozonidgruppe ein Sauerstoffatom entfällt. Man erwärmt vorsichtig bis zum Verschwinden der Farbe der Chromsäure. Zur Isolierung der Spaltprodukte wird im Vakuum eingedampft und der sirupöse Rückstand mit Äther oder Essigester durchgearbeitet und von ungelöstem Chromsalz abgesaugt. Auf diese Weise erhält man bedeutend bessere Ausbeuten, als wenn man den Rückstand in Wasser auflöst und dann mit Äther auszieht. Der Rückstand von den ätherischen Auszügen wird nun entweder direkt im Hochvakuum fraktioniert oder erst verestert und dann fraktioniert. Die Methode wird sich besonders dann empfehlen, wenn es sich um Konstitutionsbestimmungen von Körpern handelt, bei denen nicht viel Material zur Verfügung steht, und wo es nicht darauf ankommt, die aldehydischen Zwischenprodukte zu gewinnen. Harries und Adam[1]) gewannen mit Hilfe dieser Methode aus dem Limonen in guter Ausbeute die Diacetylvaleriansäure.

Darstellung der Diacetylvaleriansäure aus Limonen. 30 g Limonen werden in 450 g Eisessig mit starkem Ozon bis zur Sättigung behandelt. Diese Lösung wird direkt mit einer solchen von 27—28 g Chromsäure in etwa 2000 g Eisessig nach und nach versetzt und etwa 2 Tage lang sich selbst überlassen. Nachher wird der Eisessig möglichst weitgehend im Vakuum abgedampft, der sirupöse Rückstand mit Äther oftmals ausgezogen und der Auszug vom Äther befreit. Als Rückstand hinterbleiben etwa 25 g (ungefähr 65% der Theorie) eines glasklaren, dicken Sirups, der die rohe Diacetylvaleriansäure darstellt. Diese Rohsäure wird durch Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure weiter verarbeitet.

Die Verarbeitung von Ozoniden durch direkte Destillation bei gewöhnlichem Druck[2]) oder auch im Vakuum[3]) haben zu keinem Erfolg geführt. Zum Teil trat regelrechte Spaltung wie mit Wasser ein, zum Teil erhielt man aber auch das Ausgangsmaterial zurück.

i) Beispiele der Verwendung des Ozons, insbesondere zu präparativen und konstitutionsaufklärenden Arbeiten.

Mit Rücksicht darauf, daß sich keine allgemeinen Regeln für die Ozonisation organischer Verbindungen und für die Zerlegung der entstandenen Ozonide geben lassen, sondern daß jedes Ozonid gewissermaßen eine individuelle Behandlung zu erfahren hat, wird es sich empfehlen, im Anschluß an die Ausführungen über die Gewinnung und Zersetzung der Ozonide eine Anzahl Beispiele zu geben, die speziell solche Ozonisationen betreffen, bei denen interessante neue Verbindungen präparativ gewonnen oder bekannte Verbindungen in ihrer Konstitution aufgeklärt wurden. Es kann sich hierbei natürlich nur um einen kurzen Überblick über die wichtigsten Arbeiten handeln. Nur wenige können in ihrem Arbeitsgang geschildert werden[4]). Die Trennung in präparative und konstitutionsaufklärende Arbeiten ist natürlich nur eine willkürliche. Oft sind beide Punkte gleichzeitig Anlaß zu der Arbeit gewesen.

---

[1]) Harries und Adam, B. *49*, 1034 (1916); C. *1916*. II, 14.

[2]) Harries, B. *39*, 3728 (1906); C. *1907*, I, 24.

[3]) Harries und H. Neresheimer, B. *41*, 41 (1908); C. *1908*, I. 522.

[4]) Eine monographische Zusammenstellung aller Arbeiten mit Ozon findet sich in Fonrobert, Das Ozon, bei Enke, Stuttgart 1916.

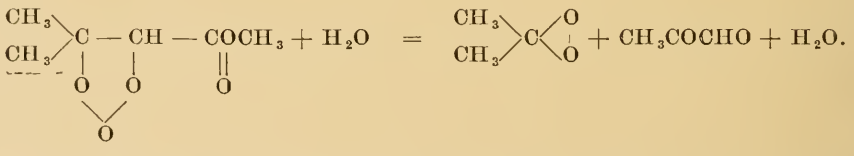
α) Präparative Darstellung interessanter Verbindungen mit Ozon.

Entsprechend der Ozonreaktion wird es sich hierbei in der Hauptsache um Aldehyde und Ketone, bzw. um Abkömmlinge oder Oxydationsprodukte derselben handeln.

Von Monoaldehyden sind die der Fettsäure zwar wiederholt als Spaltprodukte der Ozonide identifiziert worden; sie haben jedoch keinerlei besondere Bedeutung. Interessanter ist die Gewinnung von Phenolaldehyden aus Phenolen mit ungesättigter Seitenkette. So wurden aus Isoeugenol Vanillin[1]), aus Eugenol das überaus interessante Homovanillin, aus Eugenolmethyläther das Methylhomovanillin[2]) und aus Safrol das Homopiperonal dargestellt. Die Methode, die die Reduktion der Ozonide mit Zinkstaub benutzt, ist bereits beschrieben worden.

Interessanter ist die Aufspaltung von Verbindungen mit zwei Doppelbindungen über das Ozonid zu Dialdehyden. Glyoxal wurde wiederholt bei Ozonidspaltungen beobachtet und aus dem Zimtaldehyd präparativ von Harries und Temme[3]) gewonnen und einer näheren Untersuchung unterzogen. Aus Acroleinacetal wurde das Semiacetal des Glyoxals[4]) gewonnen. Mesityloxyd lieferte über das Ozonid das interessante Methylglyoxal.

Darstellung des Mesityloxydozonids und seine Spaltung[5]). Wegen der großen Explosivität des Mesityloxydozonids werden der Sicherheit halber nur immer 10 g Mesityloxyd durch direktes Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff mit Ozon beladen. Nach 10stündiger Einwirkung des Ozons ist das Mesityloxyd in ein dickes Öl verwandelt, das sofort nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung auf die zehnfache Menge gestoßenen Eises gegeben wird. Die Mischung bleibt dann bis zum Verschwinden des Eises unter häufigem Umschütteln stehen. Die noch unzersetzten Reste des Ozonids werden darauf durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gespalten. Hierbei setzen sich reichliche Mengen von Acetonsuperoxyd im Kühler ab. Die Reaktion geht also in der Hauptsache folgendermaßen vor sich:



Die klare, gelblich gefärbte Lösung riecht nach geschmolzenem Zucker. Sie wird filtriert und langsam im Vakuum (30° und 11 mm Druck) eingedunstet. Sie reduziert Fehlingsche Lösung und gibt das Phenylhydrazon des Methylglyoxals. Beim Eindampfen hinterbleibt ein gelbliches, dickes Öl, während der Hauptteil des Aldehyds mit den Wasserdämpfen übergeht. Der Rückstand ist unreines Methylglyoxal. Den reinen Ketoaldehyd erhält man durch nochmaliges, vorsichtiges Abdampfen der Destillate als farbloses Liquidum, das über Schwefelsäure glasig erstarrt. Die Ausbeute ist gering.

Malondialdehyd konnte als Ozonidspaltprodukt nicht gewonnen werden, dagegen wurde Succindialdehyd wiederholt bei Ozonidspal-

[1]) Harries und Reinhold Haarmann, B. *48*, 32 und 868 (1915); C. *1915*, I, 367 und II, 186.

[2]) Harries und Adam, B. *49*, 1029 (1916); C. *1916*, II, 12.

[3]) Harries und Temme, B. *40*, 165 (1907); C. *1907*, I, 629.

[4]) Harries, B. *36*, 1933 (1903); C. *1903*, II, 188.

[5]) Harries und Türk, B. *38*, 1630 (1905); A. *374*, 338 (1910); C. *1905*, I, 1529 und *1910*, II, 1196.

tungen angetroffen, überall dort, wo zwischen zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen noch zwei Gruppen CH_2 sich befanden. Zur Darstellung benutzen Harries und Türk[1]) Diallyl-1,5-Hexadien, $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$. Dieses wird in Chloroform ozonisiert und die Spaltung und Gewinnung des Dialdehyds wie beim Glyoxal durchgeführt. Aus dem Ozonid der Allylessigsäure gelang es Harries und Alefeld[2]) auch, den Halbaldehyd der Bernsteinsäure zu isolieren.

Darstellung von Bernsteinsäurehalbaldehyd aus Allylessigsäure. Allylessigsäure wird in der vierfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und so lange unter Kühlung mit 10%igem Ozon behandelt, bis Brom-Eisessig nicht mehr entfärbt wird. Dazu ist pro Gramm etwa 1 Stunde nötig. Das Ozonid scheidet sich aus dem Tetrachlorkohlenstoff als zäher, wasserklarer Sirup ab, der bei Zimmertemperatur dünnflüssig wird. Gleichzeitig zeigen sich an den Wandungen des Gefäßes Beschläge von Trioxymethylen. Dies ist auf eine teilweise Zersetzung des Ozonids zurückzuführen. Das Ozonid wird durch Umfällen aus Essigester mit Hexan gereinigt. Die Ausbeute an Rohozonid beträgt etwa 83—84.5%. Das Ozonid ist sehr unbeständig. Zur Zersetzung werden 10 g des Ozonids mit 40 g Wasser auf dem Wasserbad am Rückflußkühler etwa ¾ Stunden erhitzt. Dabei löst es sich klar unter Formaldehydentwicklung. Die Reaktionsflüssigkeit wird im Vakuum vom Wasser befreit. Der Rückstand erstarrt zu einer weißen Krystallmasse. Destilliert man weiter, so geht bei 135—145° unter 14 mm Druck ein Öl über, welches in der Vorlage teilweise erstarrt. Später übergehende Teile erstarren sofort, der Rückstand wird beim Erhitzen über 180—190° braun. Die Destillationen sind sehr vorsichtig vorzunehmen. Es entsteht manchmal Formaldehydperoxyd, das heftige Explosionen beim Erhitzen hervorruft. In dem Wasser geht bereits etwas Bernsteinhalbaldehyd über, der sich mit Nitrophenylhydrazon identifizieren läßt. Die Fraktion 135—145° bei 14 mm Druck ergibt bei nochmaliger Destillation den reinen Halbaldehyd der Bernsteinsäure. Die Ausbeute ist gering und beträgt fast regelmäßig nur 10%. In den höheren Fraktionen läßt sich Bernsteinsäure nachweisen. Der frisch gewonnene und destillierte Halbaldehyd ist flüssig. Beim Stehen wird er nach einiger Zeit fest.

Durch Spaltung des Cyclopentenozonids gelang es Harries und Tank[3]) zu dem vorher noch nicht bekannten Glutardialdehyd zu gelangen. Nebenbei entsteht auch der Halbaldehyd der Glutarsäure, der auf diese Weise auch näher untersucht werden konnte.

Aufspaltung des Cyclopentens zum Glutardialdehyd bzw. zum Halbaldehyd der Glutarsäure. Cyclopenten wird in Portionen von 6—8 g in der 30—40fachen Menge über Natrium destillierten Hexans gelöst, stark gekühlt und ozonisiert. Hexan wird zwar auch von Ozon auf die Dauer angegriffen; dies tritt aber erst dann in Erscheinung, wenn das Cyclopenten in das Ozonid verwandelt worden ist. 1 g Kohlenwasserstoff beansprucht etwa 1 Stunde Behandlung mit einem etwa 10%igem Ozonstrom. Das Cyclopentenozonid scheidet sich, da es fast unlöslich in Hexan ist, als farbloser Sirup ab, wird dekantiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt im Mittel 82% der Theorie. Es hat die üblichen Eigenschaften der Ozonide.

Zur Spaltung wird das Ozonid in kleinen Mengen von etwa je 10 g mit etwa 80—100 g Wasser am Rückflußkühler gekocht. Es geht sehr bald in Lösung, ohne irgendeine Verfärbung zu erleiden. Nach 2stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Die von mehreren Operationen vereinten und filtrierten Lösungen werden nun bei 25 bis 30° unter 11—12 mm Druck eingedampft, wobei ein dickes Öl als Rückstand verbleibt. Dieses kann durch Destillation unter 10 mm Druck in vier Fraktionen zerlegt werden, die bei nochmaliger Fraktionierung folgende Fraktionen liefern:

---

[1]) Harries und Türk, A. *343*, 311 (1905); C. *1906*, I, 542.
[2]) Harries und Alefeld, B. *42*, 159 (1909); C. *1909*, I, 519.
[3]) Harries und Tank, B. *41*, 1701 (1908); C. *1908*, II, 59.

Fraktion I.	Öl vom Siedepunkt 70—72° Glutardialdehyd	2 g	= 4,8%
Fraktion II.	Öl vom Siedepunkt 139—140,5° Glutaraldehydosäure	18 g	= 43,3%
Fraktion III.	Öl vom Siedepunkt 190—195° Glutarsäure	10 g	= 24,1%
Teeriger Rückstand		5 g	= 12 %
Angewandt: 41,5 g Ozonid.		Ausbeute: 35 g	= 84,2%

Die einzelnen Fraktionen können dann weiter untersucht, eventuell noch weiter durch Fraktionierung usw. gereinigt werden.

Bei der analogen Spaltung eines Methylcyclopentens konnten von Harries und Berger[1]) nur die entsprechende Säure, nicht auch die Aldehydkörper identifiziert werden.

Schließlich sei von Dialdehyden, bzw. deren Abkömmlingen noch der Halbaldehyd der Azelainsäure erwähnt; der Dialdehyd konnte noch nicht als Spaltprodukt der Ozonide gefunden werden. Der Halbaldehyd entsteht neben der Azelainsäure bei den verschiedensten Ozonidspaltungen, so z. B. aus der Ölsäure[2]), der Elaidinsäure[3]), der Linolensäure[4]), dem japanischen Holzöl[5]), der Stearolsäure[6]) u. a. m.

Bildung und Spaltung des Ölsäureozonids. Zur Darstellung des Ölsäureozonids wird die Ölsäure in Chloroform gelöst (20 ccm pro 1 g) der Einwirkung des ozonisierten Sauerstoffs unter Kühlung ausgesetzt. Die Ozonisationsdauer beträgt bei kleinen Mengen pro Gramm 1 Stunde. Beim Abdunsten des Chloroforms im Vakuum verbleibt eine farblose, sirupöse Masse. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Ozonid verbrennt auf dem Platinblech langsam, ohne zu verpuffen. Es gibt beim Kochen mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd und reduzierende Substanzen, die mit fuchsinschwefeliger Säure nachgewiesen werden können. Das so erhaltene Produkt ist das Ozonidperoxyd der Ölsäure. Durch Waschen seiner ätherischen Lösung mit Wasser und Natriumbicarbonat geht es in das einfache Ozonid über.

Zur Spaltung des Ozonids kann man direkt das Ozonidperoxyd verwenden. Es wird mit der vierfachen Menge Wasser ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Zerlegung geht glatt vonstatten. Beim Abkühlen erstarrt das obenschwimmende Öl. Es wird in Äther aufgenommen und mit Wasser und Bicarbonat geschüttelt. Durch das Bicarbonat wird die Azelainsäure ganz und ihr Halbaldehyd teilweise gelöst, während Nonylalehyd, Pelargonsäure und der Rest des Halbaldehyds im Äther bleiben. Die ätherische Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der farblose, ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es destilliert bei 17 mm zwischen 80 und 105° Nonylaldehyd und zwischen 120 und 150° Pelargonsäure. Der Nonylaldehyd kann über die Bisulfitverbindung, die Pelargonsäure über das Calciumsalz gereinigt werden. Der Rückstand ist in der Hauptsache Halbaldehyd der Azelainsäure, der durch das Acetat identifiziert werden kann.

Der wässerige Teil wird angesäuert. Hierbei scheidet sich eine feste weiße, krystallinisch aussehende Masse ab, die sich absaugen läßt. Dieses Gemisch von Azelainsäure und Halbaldehyd kann durch Behandeln mit kochendem Wasser, das nur die Azelainsäure löst, getrennt werden.

Aus 15 g Ozonid wurden in einem solchen Falle erhalten:

Siedepunkt 80—105°	2,0 g	Nonylaldehyd
„ 120—150°	4,2 g	Pelargonsäure
Destillatrückstand	3,7 g	
Azelainsäuregemisch	4,4 g	
	14,3 g	

[1]) Berger, Inaug.-Dissert., Kiel 1914.

[2]) Harries und Frank, A. *374*, 356 (1910); C. *1910*, II, 1196.

[3]) Harries und Thieme, A. *343*, 354 (1906); B. *39*, 2844 (1906); C. *1906*, I, 542 und II, 1422.

[4]) E. Erdmann, Bedford und Raspe, B. *42*, 1334 (1909); C. *1909*, I, 1699.

[5]) Majima, B. 42, 674 (1909); C. *1909*, I. 912.

[6]) Harries und Thieme, B. *40*, 4905 (1907); C. *1908*, I, 450.

Diese Methode ist von Harries und Tank[1]) zur präparativen Darstellung von Azelainsäure benutzt worden.

Darstellung von Azelainsäure. Es wurden 3 kg reine Ölsäure in Portionen von 500 g, die in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst waren, ozonisiert. Die Gesamtmenge war in 360 Stunden bei einem Verbrauch von 8800 l Sauerstoff und durchschnittlich 0,78 Kilowattstunden Strom für je eine Stunde Ozonisieren in das Ozonid überführt. Der von Chloroform befreite Ozonkörper wurde durch 3—4stündiges Kochen mit je 2 l Wasser zerlegt und die Azelainsäure nach den früheren Angaben gewonnen. Ausbeute 1 kg.

Interessant ist auch die Darstellung von Aminoaldehyden aus ungesättigten Aminoverbindungen. So konnte der Aminoacetaldehyd[2]) unter den Zersetzungsprodukten des Allylamins nachgewiesen werden. Vom Carboxäthylallylamin (Allylcarbaminsäureäthylester) aus gelangten Harries und Düvel[3]) zum Carboxäthylaminoacetaldehyd. Harries und Lénárt[4]) stellten aus dem α-Stilbazol den interessanten α-Pyridylaldehyd dar, dessen Gewinnungsmethode bereits beschrieben wurde.

Von Aldehydketonen ist zunächst der Mesoxaldialdehyd zu nennen, dessen Darstellung, wenn auch nicht in reiner Form, Harries und Türk[5]) aus dem Phoron über das Ozonid gelang.

Darstellung und Spaltung des Phorondiozonids. 10 g krystallisiertes Phoron werden in der fünffachen Menge Chloroform aufgenommen und unter guter Kühlung mit Ozon gesättigt. Die Mischung nimmt eine dunkelgelbe Farbe an. Hierauf wird das Chloroform vorsichtig bei 20° im Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt ein hellgrüner, zäher Sirup, der die Eigenschaften der Ozonide aufweist und sehr gefährlich wegen seiner Neigung zur Explosion ist. Beim Stehen an der Luft entzündet er sich von selbst und brennt mit hellleuchtender Flamme.

Schüttelt man das frisch bereitete Phoronozonid mit Eiswasser, so wird das dicke Öl allmählich zersetzt, wobei eine schwache Gasentwicklung zu bemerken ist. Nach 12 Stunden ist alles Ozonid zersetzt, und in der klaren Lösung schwimmen lange Nadeln, die aus Acetonsuperoxyd bestehen. Nach dem Abfiltrieren dieser Krystalle erhält man die wässerige Lösung des Mesoxaldialdehyds. Dampft man diese Lösung im Vakuum ein, so hinterbleibt ein dicker, wasserklarer Sirup, der beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure glasig erstarrt und das Hydrat des Mesoxaldialdehyds darstellt. Durch Trocknen über Phosphorsäureanhydrid erhält man den reinen Aldehyd in polymerer Form als sprödes, hellgelbes, äußerst hygroskopisches Produkt.

Von weiteren Ketonaldehyden ist nur noch der Lävulinaldehyd zu nennen, der nicht nur bei der Spaltung des Kautschukozonids (siehe unten) in beträchtlichen Mengen gewonnen werden kann, sondern von Harries und Langheld präparativ aus Methylheptenon[6]) dargestellt wurde.

Unter den Diketonen, die durch Ozonidspaltung gewonnen werden können, spielt das interessante Diacetylpropan vielleicht die wichtigste Rolle. Es wurde von Harries und Fonrobert[7]) aus Kautschukregeneraten dargestellt.

---

[1]) Harries und Tank, B. *40*, 4555 (1907); C. *1908*. I, 117.

[2]) Harries und Reichard, B. *37*, 612 (1904); C. *1904*. I. 924.

[3]) Harries und Düvel, B. *47*, 3344 (1914); C. *1915*, I, 192.

[4]) Harries und Lénárt, B. *47*. 808 (1914); A. *410*, 1 (1915); C. *1914*, I, 1438 und *1915*, II, 950.

[5]) Harries und Türk, B. *38*, 1630 (1905); A. *374*, 338 (1910); C. *1905*. I, 1529 und *1910*, II, 1196.

[6]) Harries und Langheld, B. *36*, 1935 (1903); A. *343*. 345 (1905); C. *1903*, II, 188 und *1906*, I, 542.

[7]) Harries und Fonrobert, B. *46*, 733 (1913); A. *406*. 173 (1914); C. *1913*, I, 1422 und *1914*. II, 1239.

Gewinnung von Diacetylpropan aus Kautschukregenerat. Das Kautschukregenerat wird durch Überführung des Kautschuks in das Hydrochlorid und nachherige Wiederabspaltung der Salzsäure durch Behandeln mit Pyridin unter Druck dargestellt[1]).

Das Regenerat wird in Portionen von 40 g in 800 ccm Essigester ozonisiert und das Ozonid in bekannter Weise erhalten. Es wird nicht umgefällt, sondern roh zu je 100 g mit je 600 ccm Wasser 1 Stunde unter Rückfluß verkocht. Darauf neutralisiert man unter Rühren mit Calciumcarbonat, filtriert und dampft im Vakuum bei etwa 50° zur Trockne ein. Die Calciumsalze lassen sich dann im Soxleth durch fünfmalige Extraktion mit absolutem Äther vollkommen pulverig erhalten, eine Arbeit, die sich bei nur einigermaßen großen Mengen monatelang hinzieht. Der wässerige Vorlauf wird mit Kochsalz abgesättigt und wiederholt ausgeäthert. Hierbei erhält man auch noch einen beträchtlichen Teil des Ketongemisches. Dieser wird mit dem Anteil, der durch Extraktion der Calciumsalze gewonnen wird, vereinigt und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat zuerst durch sorgfältiges Dephlegmieren vom Äther befreit und nachher mit einem vierkugeligen Aufsatz mit evakuiertem Glasmantel fraktioniert, Die von 90—110° im Vakuum übergehende Fraktion enthält das Diacetylpropan, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther und nochmalige Destillation in Form prächtig weißer, perlmutterartig glänzender Schuppen erhalten wird. Die Ausbeute beträgt aus 1500 g Ozonid etwa 70 g des reinen Diacetylpropans.

Außer dem Diacetylpropan wurden in den höheren Fraktionen des aus dem Kautschukregenerat erhaltenen Ketongemisches später von Harries und Fonrobert[2]) noch zwei höhere Polyketone gefunden, das Undekatrion und das Pentadekatetron.

Schließlich wäre noch eine Ketonsäure, die Diacetylcarbonsäure, zu nennen, die von Harries und Kircher[3]) aus der β-Benzallävulinsäure präparativ gewonnen wurde.

Darstellung von Diacetylcarbonsäure. β-Benzallävulinsäure wird in chloroformischer Lösung mit Ozon gesättigt. Beim Verdunsten des Ozons im Vakuum hinterbleibt eine wachsartige Masse, anscheinend das Ozonid, das sich mit Wasser zersetzen läßt. Zur Entfernung des bei der Spaltung entstehenden Benzaldehyds und der Benzoësäure wird die Reaktionsflüssigkeit mit Äther tüchtig durchgeschüttelt. Die wässerige Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum ein gelbliches, dickes Öl, welches ziemlich reine Diacetylcarbonsäure darstellt. Aus 7,6 g β-Benzallävulinsäure werden 3,6 g Diacetylcarbonsäure gewonnen.

β) Konstitutionsaufklärende Arbeiten mit Ozon.

Die Brauchbarkeit des Ozons bei konstitutionsaufklärenden Arbeiten besteht darin, daß es fähig ist, ungesättigte Verbindungen an dem Ort der Doppelbindung aufzuspalten und dadurch durch Identifikation der Spaltprodukte die Möglichkeit zu geben, den Ort der Doppelbindung mit Sicherheit zu bestimmen. Während bei anderen Reaktionen der doppelten Bindung lediglich eine Anlagerung erfolgt und aus den neuen Anlagerungsprodukten nichts über die Lage der Doppelbindungen zu erkennen ist, ist hier ein leichtes und häufig sehr bequemes Mittel zu dieser Erforschung gegeben. Die meisten der konstitutionsaufklärenden Arbeiten mit Ozon sind in diesem Sinne durchgeführt. Verhältnismäßig wenige Arbeiten nur bedurften erst einer genauen Identifizierung der Spaltprodukte, um aus der Konstitution dieser die Konstitution des Ausgangsmaterials abzuleiten.

---

[1]) Harries und Fonrobert, B. *46*, 733 (1913); C. *1913*, I, 1422.

[2]) Harries und Fonrobert, s. o.

[3]) Harries und Kircher, B. *40*, 1651 (1907); A. *374*, 352 (1910); C. *1907* I, 1623 und *1910*, II, 1196.

Aus der großen Zahl der konstitutionsaufklärenden Arbeiten mit Ozon mögen nur einige herausgegriffen werden, die durch besondere Arbeitsweise oder durch Aufklärung der Konstitution interessanter Körper mehr Beachtung verdienen.

Unter der großen Anzahl der in ihrer Konstitution mit Ozon aufgeklärten aliphatischen Kohlenwasserstoffe ist nur das Diallyl[1]) noch einmal zu erwähnen, das nach der Methode von Würtz aus Allyljodid mit Natrium erhalten wurde und das durch das interessante Spaltprodukt, den Succindialdehyd, sich als ein 1,5-Hexadien erwies.

Scheiber und Herold[2]) führten Ozon mit Erfolg in die Untersuchung der Enole ein. Da die Ermittelung der Konstitution der Enole, bzw. die Bestimmung der enolisierten Teile einer enolisierenden Substanz dadurch so besonders erschwert war, daß es keine chemische Methode gab, die bei niedriger Temperatur ohne die Möglichkeit der Verschiebung des Gleichgewichts angewendet werden konnte, so war es ein geschickter Griff, die Ozonmethode auf dieses Gebiet der organischen Chemie anzuwenden. Bildung und Zersetzung der Ozonide können auf diese Weise bei niedriger Temperatur erreicht werden, unter Bedingungen, die eine Umlagerung primär vorhandener Komplexe in andere, reaktionsfähigere ziemlich ausschließen.

Scheiber und Herold ozonisierten bei —20°, zersetzten das entstandene Ozonid in bekannter Weise und stellten aus der Menge der einzelnen Spaltprodukte die ungefähre Zusammensetzung des angewendeten Körpers und den Prozentsatz seiner Enolisation fest.

Arbeitsgang bei der Ozonisation von Enolen. Die sorgfältig gereinigte Substanz wird in absolutem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (15—20 ccm) gelöst, die Lösung auf —20° abgekühlt und dann, unter Innehaltung dieser Temperatur, so lange unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß mit Ozon behandelt, als dieses überhaupt aufgenommen wird. Hierzu sind bei den angegebenen Mengen meistens 2—3 Stunden ausreichend. Man benutzt ein Ozon von etwa 6—8% und leitet es mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,3 l in der Stunde durch die Flüssigkeit.

Nach beendeter Ozonaufnahme wird das Lösungsmittel durch einen trockenen Luftstrom bei 0° entfernt. Das meist als zähflüssiges, stechend riechendes Öl zurückbleibende Ozonid wird dann mit etwa 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur übergossen, wobei ziemlich schnelle, aber niemals stürmische Zersetzung eintritt. Nach 1—2 Stunden ist diese meistens so gut wie beendet, doch kann man der Sicherheit halber noch über Nacht stehen lassen, ehe man an die Feststellung der Spaltprodukte herantritt. Erwärmung zwecks Beschleunigung der Ozonidzersetzung ist in allen Fällen zu vermeiden.

Es konnten so wichtige Resultate über die Enolisationsgröße der verschiedensten Verbindungen gewonnen werden.

Die Ozonmethode ist ferner ein sehr geeignetes Mittel bei der Untersuchung stereoisomerer Verbindungen mit Doppelbindungen. So konnte von Harries und Thieme[3]) die Stereoisomerie der Ölsäure und Elaidinsäure in exakter Weise dadurch bewiesen werden, daß die bei der Ozonisation beider Säuren erhaltenen Spaltprodukte nicht

---

[1]) Harries und Türk, A. *343*, 360 (1905); C. *1906*, I. 542.

[2]) Scheiber und Herold, B. *47*, 2704 (1914); A. *405*, 395 (1914); C. *1914*. II. 613 und 1318.

[3]) Harries und Thieme, A. *343*, 354 (1905); B. *39*, 2844 (1906); C. *1906*. I. 42 und II. 1422.

nur die gleichen waren, sondern auch in völlig gleichen Verhältnissen auftraten. In derselben Weise wurde die Stereoisomerie der Eruca- und Brassidinsäure, der Fumar- und Maleinsäure[1]), und von Harries und Langheld[2]) die der Croton- und Isocrotonsäure festgestellt. Die Arbeitsmethode ist unter Umständen, wie speziell bei der zuletzt genannten Isocrotonsäure, sehr einfach.

Feststellung der Konstitution der Isocrotonsäure. 2 g Isocrotonsäure werden in 20 g Wasser gelöst und 1 Stunde mit Ozon behandelt. Der reichlich gebildete Acetaldehyd wird im Vakuum abgedunstet und die zurückbleibende Flüssigkeit mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Es scheidet sich ein gelber Krystallbrei ab, welcher bereits, ohne umkrystallisiert zu werden, den Schmelzpunkt des Glyoxylsäurephenylhydrazons (144°) zeigt. Die Ausbeute ist quantitativ und entspricht völlig der Spaltung gemäß folgender Formel:

$$CH_3 — CH = CH — COOH + O_3 + H_2O = CH_3 — CHO + OCH — COOH + H_2O_2.$$

Bei höheren Fettsäuren konnte mit Hilfe der Ozonmethode wiederholt die Konstitution festgestellt werden. So wurde die Undecylensäure aus der Ricinusölsäure von Alefeld[3]), die Ricinusölsäure von Haller und Brochet[4]), die Elaeostearinsäure von Majima[5]) und von Harries und Thieme[6]) die Stearolsäure untersucht. Die Ozonisation der Ölsäure und ihre Spaltprodukte sind bereits früher erwähnt worden.

Sehr erfolgreich war die konstitutionsaufklärende Arbeit mit Ozon bei den ringförmigen Verbindungen, da diese bisher besonders schwer in ihrem Aufbau aufgeklärt werden konnten. Die verschiedensten Ringsysteme wurden der Spaltung mit Ozon unterworfen. Zu erwähnen ist unter anderem vielleicht die Aufspaltung des Benzols[7]) über das Triozonid zum Glyoxal, des Naphthalins[8]) über das Diozonid zum o-Phtaldialdehyd neben Glyoxal, der verschiedenen, einmal ungesättigten ringförmigen Kohlenwasserstoffe zu den entsprechenden Dialdehyden usw.

Einen der größten Erfolge zeitigte die Ozonmethode in der Aufklärung der Konstitution des Kautschuks und der Guttapercha. Es gelang Harries[9]), den Kautschuk mit Ozon in ein Diozonid zu verwandeln, das bei der Spaltung nur Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure lieferte.

Bildung und Zersetzung des Kautschukozonids. Gut gereinigter Kautschuk wird in der etwa zwölffachen Menge seines Gewichts an Chloroform suspendiert und bis zur völligen Lösung ozonisiert, was nach etwa 20 Minuten pro Gramm meist erreicht ist. Darauf wird das Chloroform im Vakuum abgedunstet, wobei die Temperatur des Wasserbades nicht über 20° steigen darf, da sonst heftige Explosionen eintreten. Die Ausbeute an ungereinigtem Produkt ist quantitativ. Es wird in Essigester aufgenommen und mit Ligroin gefällt. Das sich abscheidende, dicke, fast farblose Öle erstarrt im Vakuumexsiccator nach einigen Stunden glasig. Es verpufft beim Erhitzen, gibt beim Kochen mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd und Substanzen, die Fehlingsche Lösung reduzieren.

---

[1]) Harries, B. *36*, 1933 (1903); C. *1903*, II, 188.
[2]) Harries und Langheld, A. *343*, 333 (1905); C. *1906*, I, 542.
[3]) Alefeld, Inaug.-Dissert., Kiel 1909.
[4]) Haller und Brochet, Ch. Z. *34*, 289 (1910).
[5]) Majima, B. *42*, 674 (1909); C. *1909*, I, 912.
[6]) Harries und Thieme, B. *40*, 4905 (1907); C. *1908*, I, 450.
[7]) Harries und Weiß, B. *37*, 3431 (1904); A. *343*, 311 (1915); C. *1904*, II, 1111 und *1906*, I, 542. [8]) Harries und Weiß, s. o.
[9]) Harries, B. *37*, 2708 (1904); *38*, 1195 (1905); C. *1904*, II, 528 und *1905*, I, 1246.

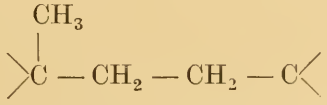
Zur Spaltung wird das Ozonid mit Wasserdampf destilliert. Hierbei geht der Lävulinaldedyd mit über, der aus der Lösung als Phenylmethyldihydropyridazin durch Zugabe von essigsaurem Phenylhydrazin und Mineralsäure isoliert werden kann. Der Rückstand im Hauptkolben wird im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedunstet und dann destilliert. Es geht hierbei Lävulinsäure über, und als Rückstand hinterbleibt ein Rest, der aus Lävulinaldehydperoxyd und geringen Mengen von Verharzungskörpern besteht.

In zwei Fällen wurden aus 5 g Ozonid erhalten:

I.	2,0 g	II. 2,3 g	Aldehyd (gewogen als Pyridazin)
	1,5 g	1,0 g	Säure
	0,2 g	0,7 g	Superoxyd und Harz
	0,5 g	0,5 g	unverändertes Ozonid
	4,2 g	4.5 g	

Des Prozeß verläuft also quantitativ.

Es wurde so einwandfrei bewiesen, daß sich der Kautschuk lediglich aus Atomkomplexen der Formel:



aufbaut. Da die Guttapercha[1]) die gleichen Spaltprodukte liefert wie der Kautschuk, so muß sie in ihrem Aufbau diesem sehr ähnlich sein. Die zunächst für den Kautschuk aufgestellte Achtringformel, die anscheinend bewiesen war, ist später durch die Arbeiten von Harries und Fonrobert[2]) wieder zweifelhaft geworden.

Besonders zahlreich sind die konstitutionsaufklärenden Arbeiten mit Ozon im Gebiete der Terpenkörper. Außer von Harries wurden u. a. von Semmler eine ganze Reihe von Bestandteilen der ätherischen Öle ozonisiert und über das Ozonid gespalten. Die Arbeiten bewegen sich aber alle in bekannten Bahnen. Einzelheiten derselben, soweit sie bemerkenswert sind, wurden bereits bei den einzelnen Arbeitsmethoden erwähnt.

Neuerdings hat man auch versucht, Alkaloide durch Ozonspaltung abzubauen. Während die Arbeiten über die Einwirkung des Ozons auf Morphinalkaloide von Pschorr und Einbeck[3]) oder auf Isoartemisin von Wedekind[4]) nur allgemeine Richtlinien bei der Bearbeitung dieses Gebietes mit Ozon ergaben, konnte Rinkes[5]) beim Methylbixin die bisher dafür aufgestellte Formel mittels der Ozonspaltung nur bestätigen, und Horrmann und Wächter[6]) gelang es, die Pikrotoxinsäure mit Ozon zu einer Ketonsäure, der Pikrotoxinonsäure abzubauen, die ihrerseits weitere Rückschlüsse auf die Konstitution des Pikrotoxins gestattete.

2. Ozon als Oxydationsmittel.

Die Verwendung des Ozons als Oxydationsmittel im chemischen Laboratorium unterscheidet sich fast nur dadurch von

[1]) Harries, B. *38*, 3985 (1905); Z. ang. *20*. 1265 (1907); C. *1906*, I, 238.

[2]) Harries und Fonrobert, B. *46*, 733 (1913); A. *406*, 173 (1914); C. *1913*, I, 1422 und *1914*, II. 1239.

[3]) Pschorr und Einbeck, B. *40*. 3652 (1907); C. *1907*, II, 1426.

[4]) Wedekind, B. *48*, 891 (1915); C. *1915*. II. 144.

[5]) Rinkes, Ch. W. *12*. 996 (1915); C. *1916*, I. 336.

[6]) Horrmann und Wächter, B. *49*, 1554 (1916); C. *1916*. II. 487.

der im vorigen Kapitel besprochenen Darstellung und Zersetzung der Ozonide, daß sie nicht zur Bildung von Ozonanlagerungsprodukten, den Ozoniden, sondern lediglich zu Oxydationsprodukten der mit Ozon behandelten Körper führt. Die Arbeitsweise unterscheidet sich im großen und ganzen nicht von der der Darstellung der Ozonide. Auch hier werden die Verbindungen zweckmäßig in Lösung mit Ozon in Berührung gebracht, das Lösungsmittel nachher abgedunstet und der Rückstand untersucht. Die Oxydationsreaktionen verlaufen meistens langsamer als die Ozonidbildung. Von den wichtigeren seien hier folgende erwähnt und, soweit notwendig, in ihrer Arbeitsweise beschrieben.

Gesättigte Alkohole werden von Ozon, allerdings sehr langsam, zu den Aldehyden oxydiert. Die Reaktion verläuft jedoch häufig nicht sehr übersichtlich[1]), da bei der langen Einwirkung des Ozons unter Umständen die Oxydation weiter eingreift und die entstehenden Produkte zerstört. Aus Methylalkohol erhielt Harries[2]) in wässeriger Lösung mit Ozon Formaldehyd, aus Glycerin Glycerinaldehyd. Äthylalkohol liefert mit Ozon einen interessanten Körper, das Äthylhydroperoxyd, das sich allerdings von dem von Baeyer und Villiger dargestellten Körper in mancher Beziehung wesentlich unterscheidet.

Die Oxydation des Äthylalkohols durch Ozon[3]). Über Natrium destillierter Alkohol wird in Portionen von je 10 g etwa 10 Stunden mit einem starken Ozonstrom bedandelt. Der Alkohol nimmt dabei einen an Acetaldehyd und Essigsäure, aber auch einen angenehmen, an Ester erinnernden Geruch an. Die Flüssigkeit reagiert stark sauer, und besonders auffallend ist eine starke Reaktion auf Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd.

Vierzig solcher Portionen werden zusammen unter Abkühlung in eine etwa 16%ige, wässerige Kalilauge bei bleibender, stark alkalischer Reaktion eingetragen, dann zur Entfernung des unangegriffenen Alkohols im Vakuum bei etwa 30° bis auf das Volumen der Kalilauge eingedampft. Der Rückstand wird wieder mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung angesäuert und nun abermals im Vakuum bei 30—40° bis zu einem Drittel der Flüssigkeit abdestilliert. Das übergegangene Destillat wird mit Ammoniumsulfat gesättigt. Dabei scheidet sich an der Oberfläche eine farblose, ölige Schicht ab, die im verstärkten Maße die vorhin beschriebenen Reaktionen zeigt und sich beim Erhitzen im Röhrchen als furchtbar explosiv erweist. Die Ausbeute ist gering. Sie beträgt aus 400 g absolutem Alkohol nur etwa 17,5 g des rohen Öles. Es wird zur Reinigung mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Man erhält bei weiterer Fraktionierung schließlich eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die unter 9 mm Druck bei 50—53° siedet.

Der Körper stimmt nur schlecht auf die Formel $C_2H_5O \cdot OH$ nnd ist mit dem Äthylhydroperoxyd von Baeyer und Villiger nicht identisch.

Setzte die starke Explosivität des bei der Behandlung des Äthylalkohols erhaltenen Körpers der weiteren Untersuchung desselben bereits große Schwierigkeiten entgegen, so machte sie die Untersuchung des aus Äthyläther mit Ozon erhaltenen Körpers fast unmöglich. Auch hier bildet sich ein peroxydartiges Produkt.

Oxydation von Äthyläther mit Ozon[4]). Man leitet in stark gekühlten, absolut trockenen Äthyläther Ozon bei Gegenwart von Kohlensäure ein. Man nimmt bei der Ozonisation einen fruchtartigen Geruch wahr. Nachdem man mehrere Stunden ozonisiert hat, dunstet man den überschüssigen Äther im Vakuum ab und destilliert

[1]) Harries, B. *36*, 3658 (1903); A. *374*, 288 (1910); C. *1903*, II, 1311 und *1910*, II, 1196. [2]) Harries, B. *36*, 1933 (1903); C. *1903*, II, 188.

[3]) Harries, B. *36*, 3658 (1903); A. *374*, 288 (1910); C. *1903*, II, 1311 und *1910*, II, 1196. [4]) Harries und Weiß, A. *343*, 311 (1905); C. *1906*, I, 542.

den Rückstand bei 20 mm Druck. Man erhält so bei 40—50° das sog. Berthelotsche Peroxyd des Äthyläthers als farblose, dickliche Masse, aus der sich in der stark gekühlten Vorlage eine geringe Menge eines farblosen, krystallinischen Körpers abscheidet. Beim Eintritt von Luft in das evakuierte Destillationsgefäß kann unter Umständen Explosion eintreten, wie überhaupt der Körper sich durch eine ungemeine Explosionsfähigkeit auszeichnet.

Amine werden im allgemeinen von Ozon nicht angegriffen.

Dagegen lassen sich Aldehyde, Ketone und Säuren durch Ozon oxydieren, indem die in ihnen in gleicher Weise enthaltene Gruppe $>C=O$ in die Peroxydgruppe $>C=O=O$ übergeht. Während die Aldehyde und Ketone, wenn sie in bekannter Weise mit Ozon behandelt werden, verhältnismäßig leicht in die Peroxyde übergehen, tritt die Bildung derselben bei den Säuren erst bei den höheren Gliedern und bei denen mit ungesättigtem Charakter deutlich in die Erscheinung.

Monoaldehydperoxyde wurden von Harries, Langheld[1]) und Koetschau[2]) beschrieben. Die Peroxyde sind verhältnismäßig unbeständige Körper, die den Ozoniden in vieler Hinsicht stark gleichen und sich leicht in die isomeren Säuren umlagern. Nur Formaldehyd liefert kein Peroxyd. Die Peroxyde der Ketone sind ähnliche Körper.

Bei der Oxydation der Zuckerarten Dulcit[3]) und Mannit[4]) werden mit Ozon Galaktose, bzw. Glucose und Fructose gebildet. Aliphatische Aminosäuren und Säureamide[5]) werden in Wasser von ozonisiertem Sauerstoff nicht angegriffen, dagegen werden aromatische Aminosäuren[6]) in noch unbekannter Weise tiefgehend verändert.

Überhaupt wirkt der aromatische Rest meistens dahin, daß er die Oxydationswirkung erleichtert oder anders als bei aliphatischen Körpern gestaltet.

So wurde von Rupe und Iselin[7]) festgestellt, daß Phenylessigsäure trotz ihres gesättigten Charakters überaus leicht von Ozon angegriffen wird. Löst man 8 g Phenylessigsäure in einem Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und leitet etwa 14 Stunden Ozon durch die Lösung, so werden bereits 7 g, also 87,5%, völlig abgebaut. Dabei ist in den Abbauprodukten Benzoësäure nur in Spuren zu finden, so daß man annehmen muß, daß der Abbau den ganzen Kern in Mitleidenschaft gezogen hat.

Schließlich wäre noch die Oxydation des Jodbenzols zum Jodosobenzol zu erwähnen[8]).

Wenn auch nach den vorstehenden Ausführungen die Oxydationen mit Ozon ohne Bildung eines intermediären Ozonids keine große Rolle spielen, so sind sie doch insofern von Wichtigkeit, als sie unter Umständen geeignet sind, die Arbeiten bei der Darstellung der reinen Ozonide zu stören. Es ist jedenfalls stets darauf Rücksicht zu nehmen, ob neben der Doppelbindung noch andere, mit Ozon reagierende Gruppen vor-

[1]) Harries und Langheld, A. *343*, 345 (1905); C. *1906*, I, 542.
[2]) Harries und Koetschau, A. *374*, 321 (1910); C. *1910*, II, 1196.
[3]) Harries und Langheld, B. *51*, 373 (1907); C. *1907*, I, 1545.
[4]) Harries und Langheld, s. o. [5]) Harries und Langheld, s. o.
[6]) Harries und Langheld, s. o.
[7]) Rupe und Iselin, B. *49*, 25 (1916); C. *1916*, I, 291.
[8]) Harries, B. *36*, 2998 (1903); C. *1903*, II, 948.

handen sind. In letzterem Fall wird man neben dem reinen Ozonid auch noch mit dem entsprechenden Peroxyd zu rechnen haben. Durch vorsichtig geleitete Ozonisation läßt sich aber die Bildung der Peroxyde, die verhältnismäßig langsam verläuft, weitgehend vermeiden.

D. Grenzen der Ozonmethode.

Wie allen anderen Verfahren, so sind auch der Ozonmethode gewisse Grenzen in ihrer praktischen Anwendungsmöglichkeit gezogen. Diese sind gegeben einmal durch die den verschiedenen Verbindungen eigenen Kräfte, die manchmal die Einwirkung des Ozons mehr oder weniger verhindern, wie z. B. bei der Ozonisation von Verbindungen mit zwei oder gar noch mehr konjugierten Doppelbindungen, zweitens aber auch durch die bei der Spaltung der Ozonide auftretenden Schwierigkeiten, die es unter Umständen zur Unmöglichkeit machen, die primären Spaltprodukte einwandfrei zu identifizieren. Wann und unter welchen Umständen man auf alle Fälle mit Erfolg die Ozonmethode verwendet, läßt sich nicht mit absoluter Sicherheit voraussagen, wenn auch bereits so viel Arbeiten mit Ozon vorliegen, daß man bis zu einem gewissen Grade zu Analogieschlüssen berechtigt ist. Immerhin zeigen auch Ozonide gleicher Körperklassen bei anscheinend geringfügiger Abweichung im Molekül bereits erhebliche Unterschiede. Da auch entsprechend die Spaltprodukte stets von Fall zu Fall zu behandeln sind, so muß auch an dieser Stelle nochmals betont werden, daß man nach Möglichkeit jedes Ozonid individuell behandelt und sich durch Vorversuche jedesmal neu orientiert, ob das erhaltene Produkt sich den bereits bekannten Gliedern der betreffenden Reihe anreiht oder nicht. Immerhin ist die Methode doch so weit durchgearbeitet, daß man heute nicht mehr von vornherein eine Vertrautheit mit den technischen Schwierigkeiten voraussetzen braucht, sondern eine erfolgreiche Benutzung der Methode bei Beobachtung der vorliegenden Versuchsergebnisse mit Recht zusagen kann.

Die Anlagerung des Ozons an die doppelte Bindung ist mit Ausnahme der bereits erwähnten Fälle bei konjugierten Doppelbindungen oder bei Benzolringdoppelbindungen oder solchen in mehrkernigen Verbindungen wie im Naphthalin oder Phenanthren[1]) stets quantitativ. Zu beachten ist die Möglichkeit der Bildung von Oxozoniden und Peroxyden. Die Reindarstellung der reinen Ozonanlagerungskörper wird manchmal durch die große Explosivität sehr erschwert oder unmöglich gemacht. In solchen Fällen kann man aber durch Umgehung des reinen Ozonids und sofortige Zersetzung desselben diese Schwierigkeit überwinden.

Nur bei einigen diffizilen Verbindungen ist bei der Ozonisation selbst eine Veränderung des Moleküls beobachtet worden. So zeigte es sich, daß bei der Ozonisation des Terpineols mit starkem Ozon ein Molekül Wasser abgespalten wird und man statt zu dem erwarteten Diozonid zu einem Tri-

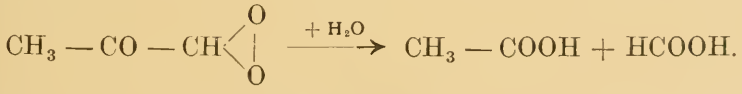
[1]) Harries und Weiß, A. *343*, 311 (1905); C. *1906*, I, 542.

ozonid gelangen kann[1]). Bei Verwendung von geeignetem, weniger starkem Ozon gelangt man jedoch auch bei dieser Verbindung zu dem normalen Ozonid[2]).

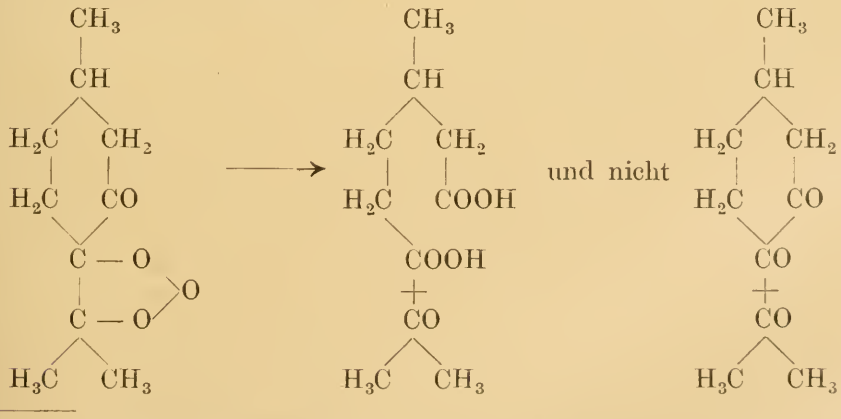
Eine Verschiebung der Doppelbindungen durch Anlagerung von Ozon und nachherige Spaltung des entstandenen Ozonids ist niemals beobachtet worden.

Schwierigkeiten bei der Beurteilung der Spaltprodukte können nur dann entstehen, wenn sich die primär entstandenen Spaltungskörper untereinander oder durch den Einfluß noch vorhandener Oxydationskörper weiter verändern und so sekundär Verbindungen entstehen lassen, die unter Umständen eine Beurteilung der Ozonspaltung ohne Berücksichtigung dieser sekundären Reaktionen beeinflussen können. Meistens kann man zwar bei der Aufarbeitung der Ozonidspaltungsprodukte mit den primären Zersetzungskörpern rechnen.

Sehr labile Aldehyde können verharzen und sich so der Untersuchung entziehen, oder sie zersetzen sich bereits bei der Temperatur, die zur Spaltung des Ozonids notwendig ist. So ließ sich z. B. der Halbaldehyd der Malonsäure[3]) bisher nie fassen, da er allem Anschein nach bei den üblichen Methoden der Aufarbeitung der Spaltungsprodukte sich bereits in Acetaldehyd und Kohlendioxyd zersetzt. Diese beiden Körper konnten demnach auch meistens bei solchen Spaltungen beobachtet werden. Bei der Spaltung des Mesityloxydozonids zeigte es sich, daß neben den normalen Produkten Aceton und Methylglyoxal auch reichliche Mengen Ameisensäure und Essigsäure auftraten. Diese mußten offenbar aus primär entstandenem Methylglyoxalperoxyd herstammen[4]):



Durch eine ähnliche Umlagerung wurde von Harries und H. Neresheimer[5]) aus Pulegonozonid nicht 1-Methylcyclohexandion, sondern sofort β-Methyladipinsäure gewonnen:

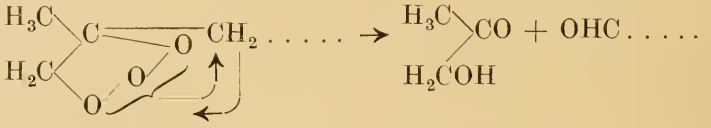


[1]) Harries und H. Neresheimer. B. *41*, 38 (1908); C. *1908*. I. 522.
[2]) Harries und Seitz. A. *410*. 1 (1915); C. *1915*, II. 950.
[3]) Siehe z. B. Harries und Fonrobert, B. *47*, 784 (1914); C. *1914*, I, 1415.
[4]) Harries und Türk. A. *374*, 338 (1910); C. *1910*, II, 1196.
[5]) H. Neresheimer, Inaug.-Dissert., Kiel 1907.

und von Harries und Palmén[1]), aus Camphenozonid bei der Spaltung mit Eisessig Dimethylnorcampholid sofort identifiziert.

Es kann jedoch nicht sehr schwierig sein, besonders wenn es sich lediglich um einen neuen Konstitutionsbeweis einer bereits bekannten Verbindung handelt, aus dem Befund der Spaltungsprodukte solche sekundären Veränderungen zu erkennen.

Nur ein einziges Mal ist von Harries und seinen Mitarbeitern eine außergewöhnliche Ozonspaltung beobachtet worden. Bei der Zersetzung des Citronellal- und des Citronellolozonids wurde überraschenderweise ein Ketoalkohol, das Acetol, gefunden[2]). Dieser Befund ist aber vielleicht so zu erklären, daß sich an das Citronellal zunächst das Ozon normalerweise anlagert, und daß dann erst eine peroxydartige Umlagerung in folgender Weise statthat:



Die entstandene Menge Acetol war jedoch zu gering, als daß man auf eine Reaktion von allgemeinerer Bedeutung schließen könnte.

[1]) Harries und Palmén, B. *43*, 1432 (1910); C. *1910*, II, 79.
[2]) Harries, A. *410*, 1 (1915); C. *1915*, II, 950.

Oxonium-Verbindungen

bearbeitet von

Prof. Dr. **F. Kehrmann** in Lausanne.

Einleitung.

Organische Verbindungen, in welchen der Sauerstoff als basenbildendes Element auftritt, sind seit Friedels[1]) Untersuchung der Verbindung des Methyläthers mit Chlorwasserstoff im Jahre 1875, demnach seit ungefähr 47 Jahren bekannt.

Die Ansicht, daß Sauerstoff vierwertig sein könne, scheint zum erstenmal von Naquet[2]) 1864 ausgesprochen zu sein. Seitdem sind bis in die neueste Zeit Salze organischer Sauerstoffverbindungen mit Säuren, welche als Oxinsalze (Jörgensen[3]), Blomstrand[4])) bzw. Oxoniumverbindungen (Collie und Tickle[5])) benannt wurden, in großer Zahl dargestellt worden.

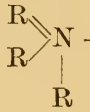
In diesen Salzen tritt der Sauerstoff anscheinend immer vierwertig auf, während er in zweiwertiger Form ebensowenig wie Schwefel, basische Eigenschaften zeigt. ROCl und ähnliche Verbindungen sind keine Salze.

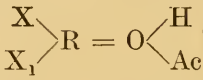
Daß Sauerstoff als vierwertiges Element ganz dem fünfwertigen Stickstoff in den Ammoniumverbindungen entspricht, haben v. Baeyer und Villiger[6]), sowie Decker und v. Fellenberg[7]) überzeugend nachgewiesen. Die Oxine entsprechen also den Aminen, die Oxonium- den Ammoniumverbindungen.

Je nachdem der Sauerstoff mit ein, zwei oder drei Valenzen in organischer Bindung erscheint, unterscheiden wir zwischen primären und sekundären Oxinen, welche den primären bis tertiären Aminen analog sind, und tertiären Oxoniumkörpern, die den quartären Ammoniumkörpern vergleichbar sind[8]).

---

[1]) Friedel, Bl. *24*, 160 u. 241 (1875).
[2]) Naquet, C. r. *58*, 381 u. 675 (1864).
[3]) Jörgensen, Doktor-Dissertation. Z. a. ch. *7*, 327; J. pr. [II], *29*, 419 (1884).
[4]) Blomstraud, Chemie der Jetztzeit, 396.
[5]) Collie und Tickle, Soc. *75*, 710 (1899).
[6]) v. Baeyer und Villiger, B. *34*, 2679, 3612 (1901) und spätere Abh.
[7]) Decker und v. Fellenberg, A. 364, 1 (1904).
[8]) Kehrmann, B. *34*, 4170 (1901).

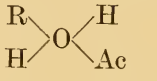
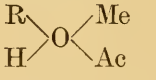
Tertiäre Verbindungen der Form sind bisher nicht sicher bekannt, wohl aber solche der Form . Ihnen entsprechen in der Stickstoffreihe die Azoniumverbindungen  .

Die sekundären Oxine kommen ebenfalls in zwei Haupttypen vor, nämlich (Salze der Äther) und  (Salze der Aldehyde und Ketone), während die primären Oxinsalze nur in einer Form existieren (Salze der Alkohole und Phenole).

Die Säurereste können in vielen Oxoniumverbindungen durch Salze (vorzugsweise Haloidverbindungen der Metalloide und elektronegativen Metalle) ersetzt werden; zudem existieren Doppelsalze und komplexe Salze in großer Zahl.

Außer den salzartigen Verbindungen des vierwertigen O sind einige Substanzen bekannt geworden, in welchen vier Valenzen dieses Elementes sämtlich mit Kohlenstoff verbunden erscheinen. Diese sollen in der Folge als quartäre Oxoniumverbindungen behandelt werden. Sie haben im allgemeinen den Charakter von lockeren Additionsprodukten. Weiteres über Konstitution der Oxonium-Salze ist im Schlußkapitel ausgeführt.

I. Primäre Oxinsalze.

 resp. 

Als solche sind die Verbindungen der Alkohole mit Säuren und mit Halogenmetallen resp. -metalloiden aufzufassen. Derartige Verbindungen sind im allgemeinen sehr unbeständig und großenteils nur in Lösung bekannt, wo sie dann mehr oder weniger dissoziiert sind. Wie Decker und v. Fellenberg[1]) sagen, spricht vieles dafür, „daß die Oxoniumsalze der Alkohole allgemein in Gegenwart überschüssiger Säure in den unter Wärmeentwicklung entstehenden Mischungen von Säure und Alkohol vorliegen". Es ist so gut wie sicher, daß besonders bei niedrigen Temperaturen die Mischungen der niederen Alkohole mit Halogenwasserstoff, bzw. mit anderen starken Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure usw. die entsprechenden Oxoniumsalze im Dissoziationsgleichgewicht mit den Komponenten enthalten, z. B. das Chlorid [2]).

[1]) H. Decker u. v. Fellenberg, A. 364, 10 (1909).

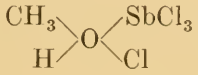
[2]) Schunke, Z. ph. C. *14*, 331 (1894). — Jüttner, Z. ph. C. *38*, 56 (1901). — Sackur, B. *35*, 1245 (1902).

Nach den Untersuchungen von v. Baeyer und Villiger[1]) sind insbesondere die komplexen Metallcyanwasserstoffsäuren befähigt, sich mit Alkoholen zu gut krystallisierenden Verbindungen zu vereinigen, die nach Ansicht dieser Autoren als Salze der Alkohole aufzufassen sind.

a) Salze des Methylalkohols.

Läßt man eine Lösung von Ferrocyanwasserstoff in Methylalkohol über Chlorcalcium verdunsten, so krystallisiert das Ferrocyanat in glänzenden leicht verwitternden Nadeln.

Wie von Williams (Sitzung der Lond. chem. Ges., 15. Juli 1876[2])) beobachtet wurde, vereinigt sich Antimonpentachlorid mit Methylalkohol zu einer bei 81° schmelzenden, in blaßgelben Tafeln krystallisierenden Verbindung der Zusammensetzung $SbCl_5 + CH_3OH$, welcher nach der Oxoniumtheorie die Formel



zuzuschreiben ist.

Kuhlmann[3]) hat bereits das Verhalten des Methylalkohols zu verschiedenen Chloriden und Fluoriden, wie BFl_3, $SiFl_4$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, FCl_3 untersucht und die Bildung von Additionsprodukten beobachtet.

b) Salze des Äthylalkohols.

v. Baeyer und Villiger haben ein saures Ferrocyanhydrat des Äthylalkohols der Formel $H_4Fe(CN)_6 + 3\,C_2H_5OH$ dargestellt: „Läßt man eine alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoff über Chlorcalcium verdunsten, so hinterbleibt ein Öl, wohl die Verbindung mit vier Molekeln Alkohol, das dann zu großen durchsichtigen Tafeln obiger Zusammensetzung erstarrt.

Die von Buff[4]) und später von Freund[5]) untersuchte, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoff erhaltene schön krystallisierte Verbindung $C_{18}H_{42}O_6N_6FeCl_2$ ist nach v. Baeyer und Villiger (l. c.) ein Doppelsalz von 2 Mol. Äthylalkoholchlorhydrat und 1 Mol. Äthylalkoholferrocyanhydrat und hat also die Konstitution $H_4Fe(CN)_6 + 4\,C_2H_5OH + 2\,C_2H_5OH : HCl$, da Bunsen ein analoges Ammoniakderivat dargestellt hat.

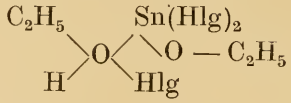
Ferner sind nach denselben Autoren die von v. Than[6]) dargestellten und ebenfalls von Freund[7]) studierten morgenroten Krystalle, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Platincyanwasserstoff, nichts anderes als das normale Platincyanhydrat des Äthylalkohols, welches beständiger ist, als das Ferrocyanhydrat.

Die von Williams (l. c.) dargestellte Verbindung des Äthylalkohols mit Antimonpentachlorid $SbCl_5 + C_2H_5OH$, bildet bei 66° schmelzende, farblose lange Nadeln, ferner erhielten G. Fischer[8]), sowie Werner und

---

[1]) A. v. Baeyer u. V. Villiger, B. *35*, 1204 (1902).
[2]) Williams, B. *9*, 1135 (1876). [3]) Kuhlmann, A. *33*, 203.
[4]) Buff, A. *91*, 253 (1854). [5]) Freund, B. *21*, 931 (1888).
[6]) v. Than, A. *107*, 315 (1858). [7]) Freund, B. *21*, 937 (1888).
[8]) G. Fischer, M. *5*, 427.

Pfeiffer[1]) Verbindungen des Äthyl- und des Amylalkohols mit $SnCl_4$ resp. $SnBr_4$, welche, da sie unter Austritt von 1 Mol. Halogenwasserstoff entstehen, der Formel



entsprechen, demnach ebenfalls zu den Oxoniumverbindungen gehören. Eine Alkoholverbindung des Thoriumchlorids haben Rosenheim, Samter und Davidsohn[2]) erhalten. Sie hat die Formel $ThCl_4 + 4\,C_2H_5OH$.

Archibald und Mc. Intosh[3]) haben krystallisierte Haloid-Salze einiger Alkohole, jedoch nicht von einheitlicher Zusammensetzung erhalten.

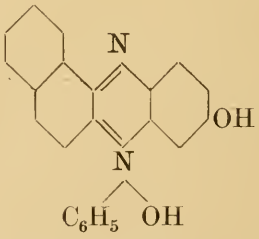
c) Salze höherer Alkohole.

Hierher gehörige Verbindungen sind bisher ebenfalls von v. Baeyer und Villiger dargestellt, aber nicht eingehend untersucht worden. Nach diesen Autoren geben Trimethylcarbinol, Amylenhydrat und gewöhnlicher Amylalkohol mit Ferrocyanwasserstoff und konzentrierter Salzsäure Nadeln, Borneol mit Ferro und Ferricyanwasserstoff-Verbindungen, wenn man die Benzollösung mit dem Reagens schüttelt. Die Verbindung mit Cobalticyanwasserstoff hat die Zusammensetzung $2\,C_{10}H_{18}O + H_3Co(CN)_6$.

Auch Menthol und Tetrahydrocarveol verbinden sich mit Ferrocyanwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure und geben undeutlich krystallinische Pulver.

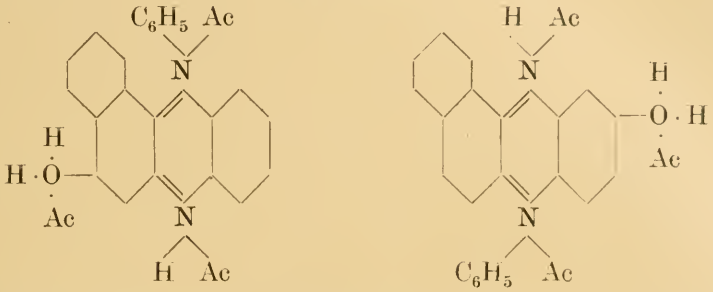
d) Salze von Phenolen.

Während die Hydroxylgruppe der einfachen Phenole keine basischen Eigenschaften zu besitzen scheint, ist die Tatsache bemerkenswert, daß sich die Hydroxylderivate des Diphenylamins, welches mit verdünnten Mineralsäuren keine Salze bildet, leicht schon in ganz verdünnter Salzsäure auflösen. Da es nicht ausgeschlossen ist, daß bei diesen Salzbildungen die Hydroxylgruppen beteiligt sind, wäre eine eingehendere Untersuchung wünschenswert. Deutlich hervor treten die basischen Eigenschaften der Phenol-Hydroxylgruppe, wenn sie an geeigneter Stelle in die an sich basischen Chromogene mancher Chinonimidfarbstoffe eintritt. Sie wirkt dann ganz analog, wenn auch schwächer, wie eine Aminogruppe an derselben Stelle. Hierher gehörige Beobachtungen sind von Kehrmann[4]) gemacht worden. Die Tatsache, daß die folgenden Azoniumverbindungen



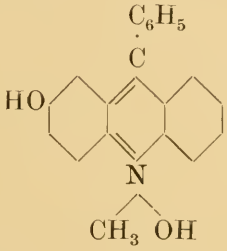
[1]) A. Werner u. P. Pfeiffer, Z. a. Ch. *17*, 105 (1898).
[2]) Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Z. a. Ch. *35*, 449 (1903).
[3]) Archibald u. Mc. Intosh, Soc. *85*, 919.
[4]) Kehrmann, A. 414, 186 (1917).

mit Säuren nicht zwei, sondern drei Salzreihen geben, von welchen die dreisäurigen optisch genau mit den zweisäurigen der hydroxylfreien Stammkörper übereinstimmen, während in den zweisäurigen die bathochrome Wirkung der freien Hydroxylgruppe zur Geltung kommt, beweist, daß die dreisäurigen Salze wie folgt konstitutiert sind



Die Hydroxylgruppe im Kern beteiligt sich hier genau in derselben Weise an der Salzbildung wie die Aminogruppe in den entsprechenden amidierten Farbstoffen.

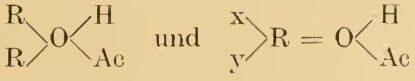
Hiermit übereinstimmend gibt die Oxy-Acridiniumverbindung



ein zweisäuriges Salz, für welches dasselbe gilt, wie für die beiden Azoniumverbindungen.

Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß Gomberg und Cone[1]) Hydrobromide des Orcins, Phloroglucins und Hydrochinons dargestellt haben. Die Autoren lassen es dahingestellt sein, ob diese Phenole hier als solche oder vielleicht in ihrer tautomeren Ketonform reagieren; auf alle Fälle ist es nicht ausgeschlossen, daß hier wirkliche Oxoniumsalze des Phenolhydroxyls vorliegen.

II. Sekundäre Oxinsalze.

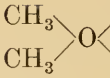


Solche Verbindungen sind sehr zahlreich bekannt; sie gehören mehreren verschiedenen Typen an. Immerhin lassen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden. Die erste Gruppe umfaßt die Salze der offenen und geschlossenen Äther vom Typus des Methyläthers und des Äthylenoxyds, die zweite die Salze der Carbonylgruppe, wie sie sich in den Aldehyden, Ketonen, Chinonen, Carbonsäuren und deren Estern vorfindet.

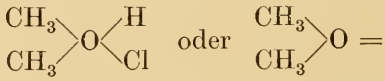
[1]) Gomberg u. Cone, A. 376, 236 (1910).

a) Salze der einfachen Äther.

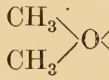
1. Des Methyläthers.

Das Chlorhydrat  ist von Friedel[1]) entdeckt und sehr eingehend untersucht worden. Er beschreibt die Darstellung wie folgt: „Man leitet in ein mittelst Kältemischung gekühltes Gefäß ein Gemisch von reinem trockenem gasförmigen Methyläther mit Salzsäure Gas. In dem Gefäß verdichtet sich alsdann eine wasserklare bewegliche Flüssigkeit, die sehr flüchtig ist und an der Luft raucht. Wenn man sie der Destillation unterwirft, was einfach geschieht, indem man das aus der Kältemischung herausgenommene Gefäß vermittelst eines Ableitungsrohres mit einer gut gekühlten Vorlage verbindet, so geht alles zwischen —3° und —1° über. Bevor diese niedrigste Temperatur erreicht wird, entwickelt sich viel gasförmige Salzsäure, besonders dann, wenn bei der Darstellung ein Überschuß davon zugegen war. In einem solchen Falle wurde ein Präparat erhalten, welches völlig bei — 2° destillierte." Der Körper bildet demnach eine bei —2° konstant siedende Flüssigkeit, welche bereits beim Siedepunkt großenteils in die Komponenten gespalten ist.

Der Entdecker hat aus seinem Studium der Eigenschaften der Verbindung den Schluß gezogen, daß der Sauerstoff außer den zwei gewöhnlichen Affinitäten unter günstigen Umständen noch zwei Supplementvalenzen (Atomicités supplémentaires) entwickeln könne, welche dazu dienten, die Säure festzuhalten und zwar entweder entsprechend Schema 1 oder 2



Diese Ansicht hat Würtz 1879 in seine „Atomistische Theorie" übernommen. Wir finden bei Friedel die Idee der „Nebenvalenzen", die später durch Werner eine weitergehende Entwicklung erfahren hat, bereits klar und deutlich ausgesprochen. Wenn man von den rein theoretischen Deduktionen Naquets absieht, muß man feststellen, daß Friedel zur Oxoniumtheorie mutatis mutandis etwa in demselben Verhältnis steht, wie Pasteur zur Theorie der molekularen Disymmetrie und der räumlichen Vorstellungen in der Chemie.

Nach Erlenmeyer und Kirchbaumer[2]) löst ein Volum konz. H_2SO_4 600 Volumina Methyläther, welcher auf Wasserzusatz sich gasförmig entwickelt. Die Lösung besteht zweifelsohne größtenteils aus Dimethyloxoniumsulfat  .

Es ist ferner nicht zweifelhaft, daß sich auch Bromwasserstoff und Jodwasserstoff mit Methyläther zuerst zu den normalen Oxoniumsalzen vereinigen.

2. Salze des Äthyläthers.

Die Verbindung mit Jodwasserstoff ist von Messinger und Engels[3]) erhalten worden, als sie Jodphosphonium durch wasserhaltigen Äther zer-

[1]) Friedel, Bl. *24*, 160 u. 241 (1875).
[2]) Erlenmeyer u. Kirchbaumer, B. 7, 699 (1874).
[3]) Messinger u. Engels, B. *21*, 327 (1888).

setzten, um Phosphorwasserstoff darzustellen. Sie sagen hierüber: „Der Jodwasserstoff, der sich bei der Zersetzung des Jodphosphoniums bildet, wird quantitativ vom Äther zurückgehalten unter Bildung einer in Äther unlöslichen Flüssigkeit, die sich am Boden des Gefäßes absetzt.“ Die Analyse dieser im Vakuum von überschüssigem Äther befreiten Substanz ergab zwar die Zusammensetzung $2\,C_4H_{10}O + HJ$, jedoch ist denkbar, daß hier das Jod seine Nebenvalenzen zur Geltung bringt, was zur folgenden Formel führt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} H \\ J \end{matrix} = O(C_2H_5)_2.$$

Dieselben Autoren beobachteten, „daß auch beim Einleiten von Bromwasserstoff in Äther ein in Äther unlösliches Öl sich absondert, welches sich als ein Additionsprodukt von Bromwasserstoff und Äther erwies“.

Es ist übrigens allgemein bekannt, daß sich Äthyläther leicht unter Temperaturerhöhung in konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure auflöst, Vorgänge, die auf die Bildung von Oxoniumsalzen zurückgeführt werden müssen. Feste krystallisierte Haloid-Salze des Äthyläthers haben Archibald und Mc. Intosh l. c. beschrieben. Das Hydrobromid $(C_2H_5)_2O + HBr$ schmilzt bei -40^0, das Hydrojodid bei -18^0.

Das Ferrocyanat des Äthyläthers ist zuerst anscheinend von Étard und Bémont[1]) beobachtet worden. Später hat dann Browning[2]) dieselbe Verbindung ebenfalls erhalten. Er wies nach, daß sie so fest ist, daß zur Abspaltung des Äthers ein Erhitzen im Vakuum auf 90^0 nötig ist. „Wird trockene Ferrocyanwasserstoffsäure mit Äther befeuchtet, so entwickelt sich so viel Wärme, daß der Äther ins Sieden gerät.“ Der Verfasser möchte hierzu bemerken, daß diese Temperaturerhöhung möglicherweise durch einen Wassergehalt des Äthers bewirkt wurde.

Ohne Kenntnis dieser Beobachtungen haben dann v. Baeyer und Villiger[3]) sie von neuem gemacht und nach verschiedenen Richtungen verfolgt. Étard und Bémont fanden die normale Zusammensetzung $H_4Fe(CN)_6 + 2\,C_4H_{10}O$.

Wie bereits erwähnt, hat Schützenberger[4]) eine Verbindung von Äther mit Brom beobachtet, die sich als schwere Flüssigkeit langsam aus einer Mischung der beiden Komponenten abscheidet und unter 0^0 zu dunkelroten Krystallblättern erstarrt. Der Körper ist nichts anderes als ein Tribromid des Dimethyloxoniums $(C_2H_5)_2 = O\!<\!\!\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} : Br_2$[5]).

Verbindungen des Äthyläthers mit Metallchloriden sind mehrere bekannt geworden. So hat Williams[6]) eine Verbindung mit $PbCl_5$ als feines grauweißes, bei 68^0 schmelzendes, krystallinisches Pulver beschrieben.

Grignard[7]) fand, daß Äther sich mit Methylmagnesiumjodid zu einer

---

[1]) Étard u. Bémont, C. r. *99*, 972 (1884).

[2]) Browning, Soc *77*, 1233 (1900); vgl. übrigens Hantzsch, B. *52*, 1543 unten.

[3]) Baeyer u. Villiger, B. *34*, 2687 (1901).

[4]) Schützenberger, Bl. *19*, S (1873).

[5]) Kehrmann u. Falke, Unveröffentlichte Beobachtung.

[6]) Williams, l. c.

[7]) Grignard, A. ch. *1901*, Heft 6, 1 (1901).

sehr beständigen Verbindung vereinigt, in welcher er dem Äther die Rolle des Krystallwassers zuerkannte. Wie von Baeyer und Villiger[1]) ausführen, handelt es sich auch hier um eine Oxoniumverbindung der Formel $(C_2H_5)_2 = O\begin{matrix}\diagup MgCH_3\\ \diagdown J\end{matrix}$, welche den anderen Verbindungen des Äthers mit den Haloiden elektronegativer Metalle, z. B. $(C_2H_5)_2 = O\begin{matrix}\diagup SnBr_3\\ \diagdown Br\end{matrix}$[2]) entspricht. Auch eine analoge Verbindung des Zinntetrachlorids scheint zu existieren. Rosenheim, Loewenstamm und Singer[3]) erwähnen eine krystallisierte Verbindung des Äthers mit Titantetrachlorid.

Es sind ferner noch Verbindungen mit vielen anderen Haloiden der Elemente beschrieben worden (Beilstein, III. Auflage. S. 294 unten), sowie[4])

3. Verbindungen höherer Äther.

Das Cobalticyanat des Diisomyläthers hat nach den Analysen von v. Baeyer und Villiger[5]) die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{22}O + H_3Co(CN)_6 + 2\,H_2O.$$

Zur Darstellung wurde reine Cobalticyanwasserstoffsäure benutzt, welche folgendermaßen dargestellt wurde. Die weiter unten beschriebene, von Chlorkalium befreite, sehr beständige Cineolverbindung wurde mit Wasser übergossen und so oft mit Äther ausgeschüttelt, bis alles Cineol entfernt war. Diese Lösung wurde dann, nach Entfernung des Äthers im Vakuum, mit Diisoamyläther versetzt und so viel konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, bis derselbe beim Schütteln in eine Krystallmasse verwandelt war, ohne daß aber freie Cobalticyanwasserstoffsäure gefällt wird. Zur Entfernung überschüssiger Säure wurden die Krystalle mit 30%iger Salzsäure, welche die Verbindung nicht angreift, aber die komplexe Säure löst, verrieben und auf einem Tonteller damit gewaschen. Nach dem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin stellt die Verbindung ein weißes trockenes Pulver dar.

Anisol gibt mit HBr und HJ bei tiefer Temperatur Krystalle (Archibald und Mc. Intosh, l. c.) mit Ferrocyanreagens und Salzsäure sechsseitige Täfelchen, Phenetol Häute. Paraldehyd gibt mit dem Ferrocyanwasserstoffreagens große rhombische Blätter, die sehr leicht zersetzlich sind.

Die Darstellung der als Reagens auf Sauerstoffbasen benutzten Lösungen der komplexen Cyanwasserstoffsäuren beschreiben v. Baeyer und Villiger wie folgt:

In Anwendung kamen folgende komplexe Säuren: Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Cobalticyanwasserstoffsäure, Phosphorwolframsäure und Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure.

Hauptsächlich studiert wurden die Salze der drei ersten Säuren, weil sie am leichtesten erhalten werden können. Dabei ist zu bemerken, daß einige sauerstoffhaltige Substanzen, die wir der Kürze halber als Sauerstoffbasen bezeichnen wollen, sich direkt mit der komplexen Säure in wässeriger Lösung vereinigen, während in der Mehrzahl der Fälle Salzsäurezusatz notwendig ist. Hierzu wurde in der Regel eine Lösung von Ferro-, Ferri- oder Cobalticyankalium angewendet, die mit Salzsäure bis zur be-

---

[1]) Baeyer u. Villiger, B. *35*, 1201 (1902).
[2]) Nicklès, J. 1861, S. 200.
[3]) Rosenheim, Loewenstamm u. Singer, B. *36*, 1834 (1903).
[4]) A. 227, 122 (1885); E. Rust, B. *30*, 2828 (1897); Am. *27*, 241 (1902).
[5]) Baeyer u. Villiger, B. *34*, 2688 u. f. (1901).

ginnenden Fällung der komplexen Säure versetzt war. Die Lösungen hatten für qualitative Versuche folgende Zusammensetzung:

a) 5 g Ferrocyankalium, 25 g Wasser, 25 g 20%ige Salzsäure.

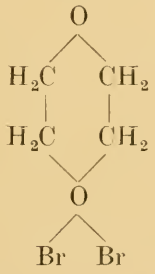
b) 20 g Ferricyankalium, 50 g Wasser, 60 g konzentrierte Salzsäure: die wässerige Lösung des Salzes wurde in die Salzsäure hineingegossen und von dem abgeschiedenen KCl abfiltriert. Die Ferricyanwasserstoffsäure scheint am meisten Neigung zur Bildung von Salzen zu haben, ihre Anwendung hat aber den Übelstand, daß sie bei Gegenwart starker HCl leicht reduziert wird.

c) 3 g Cobalticyankalium, 9 g Wasser, 9 g konz. HCl; die Lösung wurde von dem abgeschiedenen KCl abfiltriert. Die Cobalticyanwasserstoffsäure zeigt nicht so große Tendenz zur Salzbildung, wie die Ferriverbindung; sie hat aber vor dieser die große Beständigkeit voraus und vor der Ferrocyanwasserstoffsäure die viel größere Löslichkeit, welche wie bei der Ferricyanverbindung die Anwendung konz. HCl gestattet.

b) Salze ringförmiger Äther.

1. Verbindungen des Äthylenoxyds

und seiner Homologen sind bisher nicht sicher bekannt. v. Baeyer und Villiger vermuten die Existenz eines Ferrocyanhydrats. Andererseits schließen Bredig[1]) und Walker[2]) aus physikalisch chemischen Versuchen, daß Äthylenoxyd kaum merklich basische Eigenschaften besitze, hingegen verbindet sich das von Würtz[3]) dargestellte Diäthylendioxyd mit 2 Atomen Brom zur Verbindung



„Läßt man 2 Moleküle Äthylenoxyd mit 1 Molekül Brom im Kältegemisch stehen, so resultieren große rubinrote oder kleine orangegelbe Prismen $(C_2H_4O)_2Br_2$, die bei 65° schmelzen und bei 95° nicht ganz unzersetzt sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Quecksilber entzieht in der Kälte das Brom unter Bildung des Dioxyds." Der Verfasser dieses Artikels hält es für möglich, daß auch dieser Körper eine andere Konstitution hat und in Wirklichkeit ein Oxoniumperbromid ist.

2. Salze des Cineols.

Die Verbindungen dieses Körpers mit Halogenwasserstoff sind gleichzeitig und unabhängig einerseits von Wallach[4]), andererseits von Hell und Ritter[5]) eingehender untersucht worden, nachdem ihre Bildung schon vorher von Voelkel[6]) und von Hirzel[7]) beobachtet worden war.

[1]) Bredig, El. *3*, 116 (1896). [2]) Walker, B. *34*, 4117 (1901).

[3]) Würtz, A. ch. [III] *69*, 321.

[4]) Wallach und Braß, A. *225*, 291 (1884); Wallach und Gildemeister, A. *246*, 280 (1888).

[5]) Hell und Ritter, B. *17*, 1977 und 2610 (1884).

[6]) Voelkel, A. *87*, 315.

[7]) Hirzel, Gm., 4. Aufl., Bd. *7*, 297.

Durch v. Baeyer und Villiger[1]) wurden sie als Oxonium-Salze erkannt. Diese Forscher zeigten dann, daß Cineol sich noch mit vielen anderen Säuren zu krystallisierten Salzen vereinigt.

Das Chlorhydrat $C_{10}H_{18}O + HCl$ wurde von Hell und Ritter durch Einleiten von gasförmiger HCl in Wurmsamenöl in Gestalt farbloser prismatischer oder tafelförmiger Krystalle erhalten.

Das Chlorhydrat $(C_{10}H_{18}O)_2 + HCl$ erhielten Wallach und Braß aus reinem Cineol durch Einleiten von HCl-Gas in dessen Lösung in Petroläther in schneeweißen Krystallen.

Das Bromhydrat $C_{10}H_{18}O + HBr$ ist nach Hell und Ritter weniger beständig, dagegen nach Wallach und Gildemeister beständiger als das Chlorhydrat. Farblose Krystalle vom Fp. 56—57° (Wallach). Es wurde von beiden Autoren in gleicher Weise mit Hilfe von gasförmigem HBr erhalten, wie das Chlorhydrat.

Bromid. „Läßt man zu mit Petroläther verdünntem und mit Eis gekühltem Cineol tropfenweise Brom hinzufließen, so verschwindet die Farbe des Broms anfangs, bald entsteht aber bei fortgesetzter Bromzufuhr ein ziegelroter Niederschlag. Wird von diesem abfiltriert, so scheiden sich aus dem Filtrat nach kurzer Zeit prachtvolle, rote, prismatische oder nadelförmige Krystalle ab.“ Obwohl Wallach und Braß trotz ausgesprochener Zweifel der Formel eines einfachen Additionsproduktes $C_{10}H_{18}O + 2\,Br$ den Vorzug geben, zweifelt der Verfasser seinerseits nicht daran, daß es sich hier um die Bildung des Oxoniumperbromids $C_{10}H_{18} = O\begin{cases} H \\ Br\begin{cases} Br \\ Br \end{cases} \end{cases}$ handelt[2]).

Jodid. Hirzel, sowie Kraut und Wahlforß[3]) beobachteten die Bildung schwarzer resp. grünlich schillernder Krystalle bei Einwirkung von Jod auf Wurmsamenöl. Nach Wallach und Braß[4]) enthalten diese 45% Jod und entsprechen der Formel $C_{10}H_{18}O + J$. Auch hier wäre eine Nachprüfung angezeigt.

Oxalat $(C_{10}H_{18}O)_2 + H_2C_2O_4$ wurde von v. Baeyer und Villiger[5]) durch Auflösen von wasserfreier Oxalsäure in überschüssigem Cineol bei 50° dargestellt. In der Kälte erstarrt die Flüssigkeit zu einer opalisierenden Masse, die aus salmiakähnlichen Krystallen besteht. Durch Absaugen auf Ton und 24stündiges Trocknen im Exsiccator über Natronkalk und Paraffin wurde das überschüssige Cineol entfernt. v. Baeyer und Villiger haben ferner ein Phosphat und verschiedene feste Salze mit Metallcyanwasserstoffsäuren dargestellt und beschrieben, in welchen durchweg zwei Cineol auf 1 Mol. komplexer Säure kommt. Von ihnen ist das in farblosen Nädelchen krystallisierende Cobalticyanhydrat von besonderem Interesse, da es sich gut zur Darstellung der reinen Säure eignet. Auch die übrigen komplexen Cyanwasserstoffsäuren lassen sich mit Hilfe von Cineol isolieren.

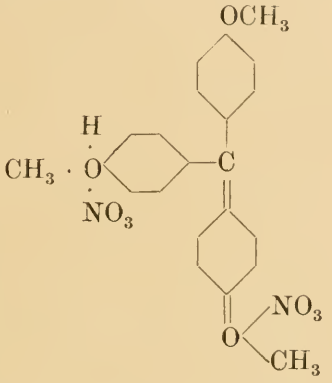
Man stellt zunächst die Cineolverbindung durch Schütteln der mit Salzsäure in genügendem Maße angesäuerten Lösung eines Salzes dar, wäscht dieselbe mit 20%iger

---

[1]) Baeyer u. Villiger, B. *34*, 2689 (1901); *35*, 1212 (1902).
[2]) Versuche darüber sind im Gange.
[3]) Kraut u. Wahlforß, A. *128*, 293.
[4]) Wallach u. Braß, l. c., S. 306.
[5]) Baeyer u. Villiger, l. c., S. 2690.

HCl zur Entfernung von Chlorkalium resp. -natrium, trocknet im Vakuum über Natronkalk, bis sich kein Chlor mehr nachweisen läßt, übergießt die Verbindung mit Wasser und entfernt das abgeschiedene Cineol entweder durch Ausäthern, oder, wenn dieses nicht zulässig ist, durch Destillation im Vakuum bei 30—40°. Die wässerige Lösung der Säure wird dann im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Krystallisation eingetrocknet. So wurden Cobalticyanwasserstoff, Nitroprussidwasserstoff und Platincyanwasserstoff dargestellt.

Zu den Oxoniumsalzen des ätherartig gebundenen Sauerstoffs gehört vielleicht auch das saure Nitrat des Trianisylcarbinols von v. Baeyer und Villiger[1]), welchem dann die folgende chinoide Formel zuzuschreiben ist,



so daß es gleichzeitig in die Klasse der tertiären Oxoniumsalze gehört.

c) Salze der Carbonylgruppe.

Die salzartigen Verbindungen der Körper, welche eine oder mehrere CO-Gruppen enthalten, sind außerordentlich zahlreich. Es ist ganz unmöglich, sie in dem vorgeschriebenen engen Rahmen sämtlich einzeln zu besprechen. Vielfach verwandeln sich die stets primär gebildeten einfachen Additionsprodukte leicht in andersartige viel beständigere, z. T. recht komplizierte Substanzen um, deren chemische Natur oft noch der Aufklärung harrt. Wir müssen uns daher im folgenden auf die Besprechung der wahren salzartigen Additionsprodukte, die allgemein als Oxoniumverbindungen aufgefaßt werden, beschränken.

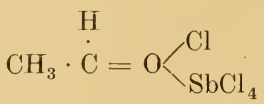
1. Salze der Aldehyde.

a) Formaldehyd. L. Henry[2]) beschreibt eine Verbindung $CH_2=O\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}$.

b) Acetaldehyd verbindet sich nach Rosenheim und Stellmann[3]) leicht mit Antimonpentachlorid. „Versetzt man 1 g-Molekül Antimonpentachlorid, in der doppelten Gewichtsmenge Chloroform gelöst, unter starker Eiskühlung tropfenweise mit 1 g-Molekül Acetaldehyd, so krystallisiert aus der dunkelgefärbten Lösung die Verbindung in gelblich-weißen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus. An der feuchten Luft zersetzlich, lassen

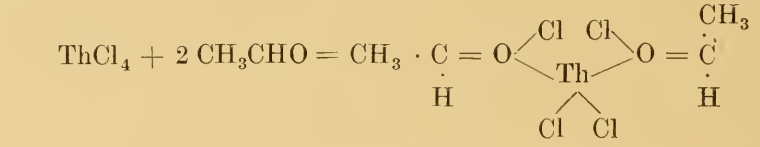
[1]) Baeyer u. Villiger, B. *35*, 1200 (1902).
[2]) L. Henry, Bull. Ac. royal Belg. *1903*, 495.
[3]) Rosenheim u. Stellmann, B. *34*, 3379 (1901).

sich die Krystalle aus Chloroform umkrystallisieren." Die Verbindung hat die Zusammensetzung $SbCl_5 + CH_3CHO$, was der Konstitution



entspricht.

Mit Thoriumchlorid und Acetaldehyd erhielten Rosenheim, Samter und Davidsohn[1]) eine in weißen Nadeln krystallisierte Verbindung



c) Önanthol gibt nach v. Baeyer und Villiger[2]) mit Ferricyanwasserstoffsäure ein krystallinisches Pulver.

d) Benzaldehyd verbindet sich nach denselben Autoren[2]) mit den verschiedenen Metallcyanwasserstoffsäuren zu krystallisierten Verbindungen, mit Orthophosphorsäure erhielt Raikow[3]) ein krystallisiertes Orthophosphat der Formel $C_6H_5CHO + H_2PO_4$. „Wenn man Benzaldehyd mit überschüssiger Phosphorsäure von spez. Gew. 1,7 schüttelt, entsteht ohne merkliche Temperaturerhöhung eine homogene Mischung. Wird sie in hermetisch verschlossener Flasche der Sonne ausgesetzt, so bilden sich darin in einigen Tagen eine reichliche Menge kleiner Kryställchen. Durch Impfen läßt sich jedoch die Krystallausscheidung sofort bewirken." Die Analyse ergab 1 Benzaldehyd + 1 H_3PO_4. Mit Paratolylaldehyd, Anisaldehyd und Vanillin entstehen analog zusammengesetzte, farblose Krystalle bildende Orthophosphate[4]).

e) Zimtaldehyd. Dessen von Dumas und Peligot[5]) dargestelltes Nitrat ist nach v. Baeyer und Villiger[6]) wohl das am längsten bekannte Salz einer sauerstoffhaltigen organischen Verbindung. Überhaupt zeichnet sich dieser Aldehyd durch bedeutende Verwandtschaft sowohl zu Säuren, wie Salzen elektronegativer Elemente aus. „Mit Ferrocyanwasserstoff gibt er rhombische Täfelchen, mit Ferricyanwasserstoff ein Krystallpulver. Wenn man 10%ige Platinchloridchlorwasserstoffsäure mit Zimtaldehyd versetzt und bei 0° mit gasförmiger Salzsäure sättigt, so erhält man ein Chloroplatinat des Zimtaldehyds, welches in orangeroten Prismen krystallisiert.

Oxalsaurer Zimtaldehyd $2\,C_9H_8O + H_2C_2O_4$ wird erhalten durch Auflösen von wasserfreier Oxalsäure in überschüssigem Aldehyd bei ca. 50°, Filtrieren durch Glaswolle und Krystallisierenlassen. Man erhält die Substanz so in rundlichen tetraeder-ähnlichen Krystallen vom Schmp. 60—62°."

---

[1]) Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Z. a. Ch. *35*, 449 (1903).

[2]) Baeyer u. Villiger, B. *34*, 2692 (1901).

[3]) Raikow, Ch. Z. 1901, 1134.

[4]) Mit Antimonpentachlorid verbindet sich Benzaldehyd zu einer in weißen Nadeln krystallisierenden ziemlich luftbeständigen Verbindung $C_6H_5CHO + SbCl_5$.

[5]) Dumas u. Peligot, A. Ch. *14*, 65.

[6]) Baeyer u. Villiger, Ber. *34*, l. c.

Die Verbindung von Zimtaldehyd mit Hydrochinon bildet, aus 1 Teil Hydrochinon durch Auflösen in 5 Teile Zimtaldehyd dargestellt, schwach gelbliche, bei 53—55° schmelzende spießige Krystalle.

Mit Thoriumchlorid[1]) verbindet sich Zimtaldehyd unter Temperaturerhöhung. „Wasserfreies Thoriumchlorid wird, in Äther suspendiert, unter allmählichem Zusatz von 2 Mol. Zimtaldehyd am Rückflußkühler gekocht. Es tritt ein sehr lebhaftes Sieden ein. Aus dem Filtrat krystallisieren nach kurzer Zeit prachtvolle gelbe lange Nadeln aus, die aus 2 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. $ThCl_4$ bestehen."

Auf Antimonpentachlorid reagiert Zimtaldehyd mit ungeheurer Heftigkeit. Leitet man die Reaktion in geeigneter Weise, so erhält man eine schön krystallisierende Molekularverbindung, deren Untersuchung die Autoren[2]) anscheinend noch nicht beendet haben. Pfeiffer und seine Schüler[3]) haben speziell die Additionsprodukte der Aldehyde an $SnCl_4$ und $SnBr_4$ studiert. Dargestellt wurden:

$SnCl_4$ 2 C_6H_5CHO, Fp. 187—189°;
$SnBr_4$ 2 C_6H_5CHO, Fp. 127—128°;
$SnCl_4$ 2 p-HO · C_6H_4 · CHO, Fp. 185°;
$SnBr_4$ 2 p-HO · C_6H_4 · CHO, Fp. 154°;
$SnCl_4$ 2 p-CH_3O · C_6H_4 · CHO, Fp. 158°;
$SnCl_4$ 2 C_4H_3O · CHO usw.

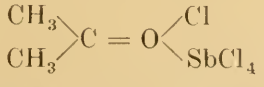
Jantsch und Urbach[4]) erhielten durch Erhitzen von 3 g Thoriumchlorid und 4 Mol. Salicylaldehyd mit 100 ccm Äther zum Sieden hellgelbe feine Krystalle der Zusammensetzung $ThCl_4 + 2\,C_6H_4\,2\,C_4H_3O \cdot CHO$.

Endlich haben Gomberg und Cone[5]) einige weitere, z. T. schon von anderen Autoren früher beschriebene Hydrobromide aromatischer Aldehyde dargestellt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß einige derselben, so die Hydrobromide aus Resorcylaldehyd, Piperonal, Vanillin und β-Naphtolaldehyd zitronengelb gefärbt sind.

2. Salze der einfachen Ketone.

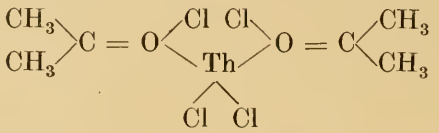
a) Verbindungen des Acetons. Ein Ferrocyanhydrat[6]) erhält man in Blättchen der Zusammensetzung $H_4Fe(CN)_6 + C_3H_6O$, wenn man eine methylalkoholische Lösung der Säure mit Aceton vermischt und das ausgeschiedene Öl mit Aceton verreibt, bis es sich in ein trockenes Pulver verwandelt hat. Mit HJ und HBr bilden sich bei tieferen Temperaturen feste Salze; das Jodhydrat schmilzt bei —18°, das Bromhydrat bei —9°. (Archibald und Mc. Intosh, l. c.).

Die Verbindung mit $SbCl_5$ erhielten Rosenheim und Stellmann[7]) aus Chloroform in großen durchsichtigen, sehr hygroskopischen Prismen der Formel



[1]) Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Z. A. Ch. *35*, 149 (1903).
[2]) Rosenheim u. Stellmann, l. c. [3]) Pfeiffer, A. *376*, 287 (1910).
[4]) Jantsch und Urbach, H. c. A. II, 497 (1919).
[5]) Gomberg und Cone, A. *376*, 233 (1910).
[6]) v. Baeyer und Villiger, B. *35*, 1206 (1902).
[7]) Rosenheim und Stellmann, B. *34*, 3380 (1901).

Rosenheim, Samter und Davidsohn[1]) kochten Thoriumchlorid mit einem Überschuß reinsten Acetons am Rückflußkühler; aus dem Filtrat schieden sich durchsichtige prismatische Tafeln der Formel $2\,C_3H_6O + ThCl_4$



ab. Nach Rosenheim und Aron[2]) verbindet sich Zinntetrachlorid mit Aceton zu farblosen Krystallen der Zusammensetzung $SnCl_4 + 2\,C_3H_6O$.

Nach Jantsch und Urbach[3]) stellt man das Additionsprodukt von Aceton an Thoriumchlorid zweckmäßiger durch Schütteln einer Aufschlemmung von Thoriumchlorid in frisch destilliertem Aceton dar. Aus der nach kurzer Zeit entstandenen Lösung krystallisiert der Körper über P_2O_5 in kleinen, weißen, prismatischen Nadeln.

Diäthylketon und Dipropylketon geben mit den Metallcyanwasserstoffsäuren krystallisierte Verbindungen, ebenso Acetophenon. V. Baeyer und Villiger[4]).

Letzteres liefert mit Thoriumchlorid eine Verbindung der Formel $ThCl_4 + 4\,CH_3COC_6H_5$, die in weißen speerähnlichen Nadeln aus Chloroformlösung über P_2O_5 und $CaCl_2$ krystallisiert[5]).

Benzophenon verbindet sich mit $ThCl_4$ ebenfalls im Verhältnis 4: 1. Feine hygroskopische Nadeln aus Chloroform[5]), hingegen mit $SbCl_5$ in Schwefelkohlenstofflösung zu gelben Nadeln der Formel $C_{13}H_{10}O + 2\,SbCl_5$[6]).

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Benzophenon mit gelber Farbe wahrscheinlich unter Salzbildung.

Benzil verbindet sich mit $SnCl_4$ in CS_2-Lösung zu gelben Tafeln der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2 + SnCl_4$.

3. Salze der gesättigten ringförmigen Ketone.

Nach v. Baeyer und Villiger[4]) verbinden sich 1,3-Methylcyclohexanon, Menthon, Tetrahydrocarvon, Suberon, ferner Fenchon, Caron und Campher mit den Metallcyanwasserstoffsäuren.

Ein Jodhydrat des Camphers ist bereits von Kekulé und Fleischer[7]), ein Nitrat[8]) von Kachler dargestellt worden. Beide Salze haben nach v. Baeyer und Villiger die normale Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O + HAc$.

p-Diketohexamethylen gibt nach diesen Autoren besonders mit der gewöhnlichen Phosphorwolframsäure eine schöne Verbindung. „Vermischt man die konzentrierten wässerigen Lösungen der beiden Substanzen, so erhält man einen Brei von langen Nadeln, die aus warmem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, und gut ausgebildeten langen Tafeln auskrystallisieren.

[1]) Rosenheim, Samter und Davidsohn, Z. a. Ch. *35*, 451 (1905).
[2]) Aron, Dissertation, Berlin 1903.
[3]) Jantsch und Urbach, H. c. A. II, 494 (1919).
[4]) l. c. [5]) Jantsch und Urbach, H. c. A. II, 494 (1919).
[6]) K. H. Meyer, B. *41*, 2575 (1908).
[7]) Kekulé und Fleischer, B. *6*, 936 (1873).
[8]) Kachler, A. *159*, 283 (1871).

Nach Klages und Allendorf[1]), Klages und Lickroth[2]), sowie nach Raikow[3]) verbinden sich viele Ketone mit Phosphorsäure und Arsensäure. Diphenylenketon gibt mit $SnCl_4$ ein rotbraunes Doppelsalz[4]).

4. Salze der ungesättigten Ketone.

Von diesen sind besonders interessant die Verbindungen des Benzalacetons, Dibenzalacetons und analoger Körper, weil sie farbstoffähnlichen Charakter zeigen. Sie sind von Claisen und Ponder[5]) entdeckt und von v. Baeyer, Vorlaender, F. Straus, P. Pfeiffer, Stobbe, Kehrmann und deren Schülern besonders eingehend untersucht worden.

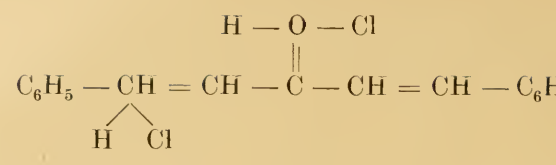
Was ihre Konstitution betrifft, so glaubt der Verfasser dieses Artikels, daß neben den Oxoniumformeln hier in manchen Fällen doch Salze der C = C-Doppelbindungen in Betracht kommen, jedoch in etwas anderem Sinne, als dieses bisher angenommen wurde. Vergleiche hierzu weiter unten die Ausführungen, welche die Additionsverbindungen des Dibenzalacetons betreffen, sowie Kehrmann und Effront, B. *54*, 417 (1921).

v. Baeyer und Villiger[6]) haben ein Chloroplatinat des Monobenzalacetons $2\,C_{10}H_{12}O + H_2PtCl_4$ in folgender Weise dargestellt: „6 g einer 30%igen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff wurden mit einer Lösung von 2 g Benzalaceton in wenig Äther überschichtet und bei 0° mit HCl-Gas gesättigt. Man erhält so einen Brei orangegelber dünner Prismen, die auf Thon mit konz. HCl gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden."

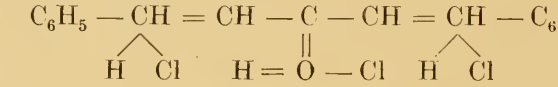
Dibenzalaceton $C_6H_5CH=CH\cdot CO\cdot CH=CHC_6H_5$ liefert nach F. Straus[7]) sowohl ein Mono-, wie ein Dichlorhydrat, welche beide durch Wasser unter Rückbildung des Ketons völlig hydrolysiert werden. Ersteres ist leuchtend gelb, letzteres dunkelorangerot. Diese Tatsache beweist nach Ansicht des Verfassers dieses Artikels, daß im Dibenzalaceton mindestens zwei verschiedene Haftstellungen für Säureaddition existieren, und ferner, weil hierbei jedesmal Farbvertiefung eintritt, daß diese Addition unter Aufrechterhaltung der doppelten Bindung, also unter Betätigung von Nebenvalenzen stattfindet. Da der Sauerstoff nur zwei solcher Nebenvalenzen besitzt, kann er nur ein Molekül HCl direkt fixieren, das andere Molekül muß sich anderswo anlagern. Fragt man sich, wo, so kommt man zu dem Schluß, daß dieses nur am ungesättigten C sein kann, welcher, wie Verfasser früher[8]) wahrscheinlich gemacht hat, auch in anderen Fällen zwei Nebenvalenzen entwickeln kann. Berücksichtigt man ferner, daß auch Straus annimmt, daß die zwei HCl-Moleküle im roten Dihydrochlorid nicht gleichartig gebunden sind, so wird man schließen, daß ein HCl am Sauerstoff, das andere am C sitzt, woraus sich z. B. folgende Formel ableiten läßt:

---

[1]) Klages und Allendorf, B. *31*, 1298 (1898).
[2]) Klages und Lickroth, B. *32*, 1549 (1899).
[3]) Raikow, Ch. Z. 1900, 367; 1901, 1134.
[4]) Kurt H. Meyer, B. *41*, 2575 (1908).
[5]) Claisen und Ponder, A. *223*, 142 (1884).
[6]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 2695 (1901).
[7]) F. Straus, B. *37*, 3277 (1904).
[8]) Kehrmann, B. *51*, 470 (1918).



Eine solche Formel läßt die Existenz einer noch größeren Zahl von Sättigungsstufen, etwa diejenige eines nochmals verschieden gefärbten dreisäurigen Salzes voraussehen.



Mit Säuren und verschiedenen Metallchloriden verbindet sich Dibenzalaceton zu meist gut krystallisierten intensiv farbigen Salzen und Doppelsalzen, von denen die folgenden erwähnt werden mögen[1]).

$C_{17}H_{14}O : HgCl_2 + C_4H_{10}O : HgCl_2$. In der heißen Lösung von 3 g Sublimat in 80 ccm mit Natrium gereinigtem Äther wurden 2,5 g Keton gelöst. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung prachtvoller tiefgelber, stark lichtbrechender dicker Prismen der angegebenen Zusammensetzung.

$C_{17}H_{14}O + HCl + HgCl_2$ entsteht aus dem vorigen auf Zusatz von salzsäuregesättigtem Äther im Überschuß. Orangefarbene feine oder dickere, etwas mehr gelbe Nadeln, die bei 100° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O + FeCl_3$. Aus ätherischer Ketonlösung und wasserfreiem Eisenchlorid; bildet feine braune Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. F. 163°.

$C_{17}H_{14}O + HCl + FeCl_3$. Aus dem roten Bishydrochlorid und Eisenchlorid. Zentimeterlange orangegelbe Prismen mit blauem Oberflächenschimmer, falls ätherhaltig, sonst karminrotes schweres krystallinisches Pulver.

$(C_{17}H_{14}O)_2H_2PtCl_6 + C_4H_{10}O$. Karminrote stark glänzende Prismen.

$C_{17}H_{14}O + HCl$. Die Lösung von 1 g Dibenzalaceton in 50 ccm Äther gibt mit 100 ccm rauchender HCl beim Vermischen eine tiefgelbe Lösung, die sich rasch trübt und feine leuchtendgelbe Nadeln nach einigem Stehen abscheidet. Zerfällt an der Luft rasch in die Komponenten. Salzsäuregesättigter Äther löst mit intensiv gelber Farbe; es krystallisiert nach einigen Augenblicken rotes Bishydrochlorid, $C_{17}H_{14}O + 2\,HCl$.

Die folgenden Körper sind von Vorlaender erhalten worden.

$C_{17}H_{14}O + HBr$[2]) bildet, durch Einleiten von trocknem HBr in eine Lösung von 3 g Keton in 30 ccm trockenem Benzol dargestellt, kleine, nadelförmige orangefarbene Krystalle, die bei 100° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O + 2\,HBr$, aus dem vorigen in Petroläthersuspension durch Sättigen mit HBr bei 0°. Dunkelrotes sehr unbeständiges Krystallpulver.

Außer den vorstehend beschriebenen salzartigen Additionsprodukten existieren gleich zusammengesetzte farblose atomistische Verbindungen, in welchen die Doppelbindung aufgehoben ist.

Salze des Dianisalacetons $(p\text{-}CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$.

---

[1]) F. Strauß, l. c. [2]) Vorlaender u. Hayakawa, B. *36*, 3537 u. f. (1903).

$C_{19}H_{18}O_3 + HBr$ fällt als voluminöser brauner Niederschlag beim Einleiten von HBr in die Lösung von 2 g Keton in 100 ccm Benzol. Schmp. 165°.

$C_{19}H_{18}O_3 + 2\,HBr$. Der rotbraune, in Benzol oder Essigester suspendierte Niederschlag des vorigen färbt sich mit Bromwasserstoff violett unter Bildung des zweisäurigen Salzes.

$C_{19}H_{18}O_3 + 2\,HCl$[1]). Blauschwarzes Pulver mit grünem Metallglanz, ziemlich luftbeständig, schmilzt bei 123°.

Picrat $C_{19}H_{18}O_3 + 2$ Picrinsäure[1]) krystallisiert aus einer warmen Lösung von 3 g Keton und 23 g Picrinsäure in 450 ccm Alkohol nach dem Erkalten in großen roten Blättern aus.

$2\,C_{19}H_{18}O_3 + 3\,H_2SO_4$[1]). „Setzt man konz. H_2SO_4 zu einer Lösung der Substanz in viel Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit blutrot mit roter Fluoreszenz, und es scheiden sich violette, unter dem Mikroskop undurchsichtige Nadeln aus, die nach dem Trocknen schmutzig-violett aussehen."

Da die Lösung des Dianisalacetons in rauchender Schwefelsäure grün ist[1]) und beim Verdünnen zunächst in Rot umschlägt und dann in Orange, so kann man schließen, daß in der grünen Lösung alle drei Haftstellen für Säuren reagiert haben, wodurch die weiter vorn ausgesprochene Anschauung über die Natur dieser Salze bestätigt wird.

Benzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, löst sich nach Vorlaender und Mumme[2]) in Monohydrat mit orangeroter Farbe.

Dibenzal-cyclopentanon[2]), $C_6H_5 \cdot CH = \begin{array}{ccc} & CO & \\ C & & C = CH \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ H_2C & — & CH_2 \end{array}$, ist gelb und verbindet sich bei 0° mit HCl zu einem roten Additionsprodukt, während Dianisalcyclopentanon ein violettschwarzes Dichlorhydrat gibt.

Dicinnamylidenaceton[3]) gibt ein dunkelgrünglänzendes Dichlorhydrat. Weiter hierhergehörige Salze sind von Stobbe und Härtel A. *370*, 93 (1909), ferner von Zinke und Mühlhausen B. *36*, 129 (1903) beschrieben worden.

P. Pfeiffer[4]) und seine Schüler haben besonders die Perchlorate und Zinntetrachloridverbindungen, sowie die Chlorostanniate gesättigter und ungesättigter aromatischer Ketone untersucht.

In experimenteller Hinsicht wurden durch diese Untersuchungen die Resultate früherer Autoren ergänzt und erweitert.

Hier mögen speziell die von Pfeiffer und Mitarbeiter dargestellten Derivate des Fuchsons, Benzaurins und Aurins noch angereiht werden.

Fuchson-Perchlorat. „Man fügt zu einer Lösung von 1 g Fuchson in 10 ccm Eisessig 1,7 g 70%ige Überchlorsäure und stellt die Flüssigkeit ins Vakuum neben Natronkalk. Ausbeute an Perchlorat etwa 1 g. Schöne lange prismatische rote Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer vom F. 215—216, die ein orangegelbes Pulver geben. Formel $C_{19}H_{14}O + HClO_4$.

---

[1]) Baeyer und Villiger, B. *35*, 1192 (1902).

[2]) Vorlaender und Mumme, B. *36*, 1479 (1903).

[3]) Diehl und Einhorn, B. *18*, 2325 (1885).

[4]) P. Pfeiffer, A. *412*, 277 (1916), wo sich eine Liste der untersuchten Ketone befindet: ferner sind l. c., S. 306 u. f. die $SnCl_4$-Verbindungen und S. 316 u. f. die Perchlorate und Halogenostanniate beschrieben.

Fuchsonchlorostannat $(C_{19}H_{14}O)_2 + H_2SnCl_6$ bildet schöne rote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz vom F. 210—211°.

Benzaurin-Perchlorat $C_{19}H_{14}O_2 + HClO_4$. Man fügt zu einer Lösung von 1 g Benzaurin in 15 ccm Eisessig 1,6 g 70%ige Überchlorsäure und läßt das Ganze im Vakuum neben Natronkalk stehen.

Orangefarbene Nädelchen mit schönem grünen Oberflächenglanz. F. 246—247°.

Benzaurinbromostannat $2\,C_{19}H_{14}O_2 + SnBr_6H_2$ bildet schöne kompakte durchsichtige rote Krystalle mit grünem Oberflächenglanz von F. 256—257°.

Aurin-Perchlorat[1]). Rote, grünglänzende Krystalle nach Pfeiffer.

Aurin-Chlorostannat $2\,C_{19}H_{14}O_3 + SnCl_6H_2$.

Man gibt zu einer Lösung von 1 g Aurin in 20 ccm Eisessig eine Lösung von 0,9 g wasserfreiem Zinntetrachlorid in mit HCl gesättigtem Eisessig und überläßt der freiwilligen Krystallisation. Kleine rote Krystalle mit blauem Oberflächenglanz, nicht ohne Zersetzung schmelzbar.

Aurin-Chlorhydrat und Aurin-Sulfat sind von Dale und Schorlemmer als rote, metallisch glänzende Krystalle erhalten worden.

5. Salze der Parachinone.

Verbindung des gewöhnlichen Chinons mit Phosphorwolframsäure[2]).

Dieses Diketon, welches sich z. B. in sirupdicker Phosphorsäure löst, gibt mit Phosphorwolframsäure ein hellgelbes Krystallpulver, wenn man die ganz konzentrierten Lösungen beider Substanzen in Eisessig zusammenbringt. Erwärmt man gelinde bis zur Lösung, so krystallisiert beim Erkalten das phosphorwolframsaure Chinon in sechsseitigen Täfelchen aus.

Mit 2 und 4 Atomen Brom verbindet sich Chinon zu einem Di- resp. Tetrabromid $C_6H_4O_2 + Br_2$ resp. $C_6H_4O_2 + 2\,Br_2$[3]).

Mit Rücksicht auf die seitdem gemachten Erfahrungen gewinnt die vor nunmehr 30 Jahren[4]) vom Verfasser dieses Artikels angedeutete Möglichkeit an Wahrscheinlichkeit, daß hier Addition nicht an den Kohlenstoff-Doppelbindungen, sondern am Sauerstoff stattfindet.

„Es ist denkbar, daß die Addition des Broms an das Chinon überhaupt gar nicht am Kohlenstoff, sondern am Sauerstoff stattfindet, so daß derselbe hier vierwertig funktioniert. Die Möglichkeit der Vierwertigkeit des Sauerstoffs ist meiner Ansicht nach in allen den Fällen ins Auge zu fassen, wo es sich um lockere Additionen an Sauerstoffverbindungen handelt".

Benzochinon + $SnCl_4$[5]) krystallisierte mit 1 Mol. Krystallbenzol in dunkelroten Nadeln, wenn man eine Lösung von 3 g Chinon in 100 g Benzol mit 3 g $SnCl_4$ gelöst in wenig Benzol versetzt.

Die nachstehend beschriebenen Verbindungen sind ebenfalls von Kurt H. Meyer[6]) erhalten worden.

α-Naphthochinon gibt mit $SbCl_5$ die Verbindung $C_{10}H_6O_2 + 2\,SbCl_5$,

[1]) K. A. Hofmann, B. *43*, 184 (1910). Die Verbindungen der Aurine mit Säuren sind von Dale und Schorlemmer, A. 196, 84 (1879), entdeckt worden.

[2]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 2697 (1901).

[3]) J. U. Nef, J. pr. [2] *42*, 161.

[4]) Kehrmann, J. pr. [2], *43*, 106 (1891).

[5]) Kurt H. Meyer, B. *41*, 2572 (1908). [6]) l. c.

welche aus den gemischten Schwefelkohlenstofflösungen der Komponenten in roten Nadeln auskrystallisiert.

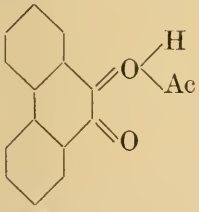
Anthrachinon gibt mit $SbCl_5$ die Verbindung $C_{14}H_8O_2 + 2\,SbCl_5$. Zinnoberrote, an der Luft gelb, dann farblos werdende Nadeln aus Chloroformlösung.

6. Salze der Orthochinone[1]).

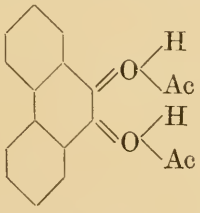
Aus dem einfachsten Orthochinon lassen sich Salze deswegen nicht darstellen, weil dieser Körper auch bei tiefen Temperaturen durch Säuren und Metallsalze leicht tiefgreifend verändert wird. Ferner scheint die Basizität und damit die Fähigkeit Farbsalze zu bilden durch Einführung von Halogen stark vermindert zu werden, da von Tetrachlororthochinon Salze bisher nicht dargestellt sind. Auch Chloranil verhält sich nach Kurt H. Meyer negativ.

Die Verbindung von β-Naphtochinon und Zinnchlorid wurde in Gestalt grüner Flocken erhalten mit 33,5% Cl, während sich für den Körper $C_{10}H_6O_2 + SnCl_4$ 33,88% berechnen.

Wie Kehrmann und Mattisson[1]) gefunden haben, geben Phenanthrenchinon und Chrysochinon je zwei Verbindungsreihen mit Säuren, denen sich die später von Kurt H. Meyer[2]) studierten Metallhaloid-Additionsprodukte zur Seite stellen. Nach Ansicht der Entdecker handelt es sich um Oxoniumsalze der beiden folgenden Typen:



und



(resp. Me-Ac statt H-Ac).

Mono-Nitrat des Phenanthrenchinons $C_{14}H_8O_2 \cdot HNO_3$. Man mischt gepulvertes Chinon mit so viel farbloser Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, daß ein dünner Brei entsteht, erwärmt vorsichtig, bis alles mit roter Farbe in Lösung gegangen ist, und läßt erkalten. Man erhält eine prächtige Krystallisation langer, glänzender Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats, welche sich aus starker Salpetersäure umkrystallisieren lassen, durch Wasser jedoch sofort zerlegt werden. Die Lösung des Chinons in englischer Schwefelsäure ist gelblichgrün gefärbt und enthält offenbar ein Salz, an dessen Bildung beide Sauerstoffatome beteiligt sind. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, so wird die Lösung gelblich rot und das dem roten Nitrat entsprechende Sulfat, welches viel löslicher ist als dieses, krystallisiert bisweilen in langen roten Nadeln. Die violettblaue Lösung des Chrysochinons in konz. H_2SO_4 wird auf vorsichtigen Zusatz von Wasser zuerst schokoladenbraun und erstarrt bei passender Konzentration zu einem Brei feiner dunkelbrauner Nädelchen, die durch viel Wasser in ziegelrotes Chinon und Schwefelsäure zerlegt werden.

Das Mono-Chlorhydrat des Phenanthrenchinons ist rot und nur bei tiefer Temperatur beständig[3]).

Von den Verbindungen dieses Chinons mit Metallhalogeniden, welche teils der einsäurigen roten, teils der zweisäurigen grünen Reihe angehören, seien folgende erwähnt:

$2\,C_{14}H_8O_2 + HgCl_2$ durch Vermischen der Chloroformlösung des Chinons mit einer Lösung von $HgCl_2$ in Eisessig. Kleine rote Krystalle.

[1]) Kehrmann u. Mattisson, B. *35*, 343 (1902).
[2]) K. H. Meyer, B. *41*, 2568 (1908). [3]) Vorlaender, A. *341*, 25 (1905).

$C_{14}H_8O_2 + ZnCl_2$ krystallisiert aus der gemischten heißen Eisessiglösung der Komponenten in rotvioletten Nädelchen.

$3\,C_{14}H_8O_2 + FeCl_3$, dargestellt wie vorhergehendes Salz, krystallisiert in rostroten Prismen.

Mit SO_2 verbindet sich das Chinon bei —50° zu ziegelroten Krystallen.

$C_{14}H_8O_2 + SnCl_4$, fällt sofort in dunkelgrünen Nädelchen aus, wenn man die Lösungen der Komponenten in Chloroform zusammenbringt. Wird an der Luft unter Wasseraufnahme rot.

Auch mit $AlCl_3$ wird eine grüne Verbindung erhalten.

7. Oxoniumsalze organischer Säuren und deren Ester.

Sowohl freie Carbonsäuren, wie besonders deren Ester verbinden sich mit starken Mineralsäuren, sowie mit negativen Haloidmetallen zu lockeren Additionsprodukten, die wegen ihrer Analogie mit den Verbindungen der Ketone und ihrer sonstigen Eigenschaften als Oxoniumsalze aufgefaßt werden. Auch hier folgen auf die zuerst stattgefundene Additionsreaktion oft tiefergreifende Umsetzungen, welche zu bisweilen kompliziert zusammengesetzten Verbindungen von festerem Bau führen, die nicht mehr den Charakter einfacher Oxoniumsalze zeigen.

Nach Steiner[1]) sowie Hell und Mühlhäuser[2]) verbindet sich Essigsäure mit HBr und Brom zu einer morgenroten, strahlige Krystalle bildenden, bei 39—40° schmelzenden Verbindung, die nach Baeyer und Villiger[3]) als Perbromür des Bromhydrats dieser Säure aufzufassen ist.

Nach diesen Autoren verbindet sich Ferricyanwasserstoff mit Essigester (flache Prismen), Benzoesäureäthylester (orangefarbige Nadeln), Valeriansäureisoamylester (undeutlich krystallinisches Pulver). Oxalsäureäthylester gibt mit demselben Reagens rhombische Täfelchen, mit Ferrocyanwasserstoff große rhombische Tafeln der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4 + H_4Fe(CN)_6$.

Verbindungen aromatischer Säureester mit Phosphorsäure und Arsensäure sind von Raikow[4]) erhalten worden.

Rosenheim und seine Mitarbeiter[5]) haben die Verbindungen der organischen Säuren und deren Ester mit den Haloidverbindungen der Metalle geringer Elektroaffinität eingehend studiert. Aus der Untersuchung der Antimonpentachloridverbindungen und anderer schließen sie, daß die Säuren und ihre Ester sich mit diesem Chlorid, sowie mit den Halogeniden des Titans, Zinns, Thoriums und anderen zuerst zu einfachen Molekularverbindungen vereinigen, in welchen die Anzahl der eintretenden Moleküle des Halogenids im allgemeinen abhängig von der Anzahl der Carbonylgruppen der Säuren ist. Sind außer den Carbonylgruppen noch andere Carbonyle, wie die Keton oder Aldehydgruppen zugegen, so reagieren diese ebenfalls mit den Metallhalogeniden, wie das Beispiel des Acetessigesters zeigt. Diese primär entstehenden Molekularverbindungen sind aber vielfach so unbeständig, daß sie nicht isoliert und analysiert werden konnten, weil die Reak-

[1]) Steiner, B. *7*, 184 (1874).
[2]) Hell und Mühlhäuser, B. *10*, 2102 (1877); *11*, 244 (1878); *12*, 727 (1879).
[3]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 2692 (1901).
[4]) l. c.
[5]) Rosenheim und Loewenstamm, B. *35*, 1115 (1902).

tion schnell in dem weiter oben angedeuteten Sinne weitergeht. Von den Additionsverbindungen seien die folgenden beschrieben:

a) Monocarbonsäuren. „Bei Zusatz einer ca. 25%igen Lösung von $SbCl_5$ in trockenem Chloroform zu der Lösung der Monocarbonsäure in Chloroform trat eine starke Reaktionswärme auf, die durch langsames Vermischen der Lösungen und durch Eiskühlung abgeschwächt wurde. Die erhaltenen Verbindungen sind gut krystallisierende Körper der Zusammensetzung $R \cdot COOH \cdot SbCl_5$. Sie sind meist außerordentlich hygroskopisch und zersetzen sich beim Erhitzen auch in Lösung unter Bildung des Säurechlorids.

$CH_3 \cdot COOH + SbCl_5$ bildet meist prismatische Nadeln.

$CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5 + SbCl_5$ direkt erhalten, weiße leichtzerfließliche Nadeln.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl + SbCl_5$ klare durchsichtige Tafeln.

$C_6H_5 \cdot COOH + SbCl_5$ luftbeständige weiße Nadeln von Fp. 71°.

$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 + SbCl_5$ durchsichtige rhombische Nadeln.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH + SbCl_5$ gelbe Nadeln.

b) Dicarbonsäuren. Bei Zusatz des Pentachlorids zu den Säuren entstehen Verbindungen $R : (COOH)_2\ 2\,SbCl_5$.

$COOH \cdot COOH$, $2\,SbCl_5$ farbloser hygroskopischer krystallinischer Niederschlag.

$COO \cdot C_2H_5 \cdot COOC_2H_5$, $2\,SbCl_5$. Aus der in einer Kältemischung vermischten Lösung zweier Mol. $SbCl_5$ mit 1 Mol. Ester schieden sich sehr zerfließliche weiße Nadeln obiger Zusammensetzung aus.

$CH_2 : (COOC_2H_5)_2\ 2\,SbCl_5$ wie vorige Verbindung dargestellt, weiße Nadeln.

$C_2H_4(COOH)_2\ 2\,SbCl_5$, beständige weiße Nadeln.

$CO(OC_2H_5)_2\ SbCl_5$ weiße hygroskopische Nadeln durch Vermischen der Komponente unter Eiskühlung erhalten. Die Kohlensäure reagiert als Monocarbonsäure.

Verbindung mit Salicylsäure. $C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\ SbCl_5$ hellgelbe Nadeln, $C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOCH_3\end{matrix} + SbCl_5$ dunkelgelbe Nadeln.

Verbindung mit Citronensäureäthylester $C_{12}H_{20}O_7 + 3\,SbCl_3$ schön weiße hyproskopische Nadeln.

Verbindung mit Acetessigester $C_6H_{10}O_3 + 2\,SbCl_5$ weiße hygroskopische Nadeln.

Pfeiffer und Mitarbeiter[1]) haben noch die folgenden Verbindungen mit $SnCl_4$ und $SnBr_4$ erhalten:

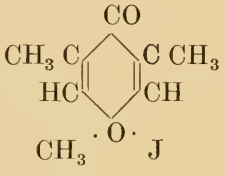
$SnCl_4\ 2\,C_6H_5COOH$, F. 90°;
$SnCl_4\ 2\,C_6H_5COOC_2H_5$, F. 40°;
$SnCl_4\ 2\,C_6H_5CONH_2$, F. 227°;
$SnCl_4\ 2\,C_6H_4CH_3COOC_2H_5$;

[1]) Pfeiffer, A. *376*, 289 (1910).

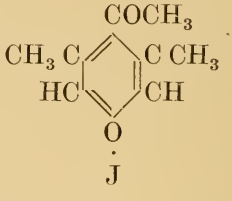
$SnBr_4$ 2 $C_6H_4(OH)COOCH_3$ (1:2), F. 67—68° und
$SnCl_4$ 2 $C_6H_4(OH)CONH_2$[1]) (1:2), F. 205;
$SnCl_4$ 2 $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$[1]), F. 112°;
$SnCl_4 \cdot 2\, C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOC_2H_5$, F. 134°[1]).

III. Tertiäre Oxoniumsalze.

Wie bereits in der Einleitung hervorgehoben worden ist, sind einfache tertiäre Verbindungen der Form $R_3 \equiv O - Ac$ bisher nicht sicher bekannt. Gänzlich ausgeschlossen ist es zwar nicht, daß das durch Addition von Methylsulfat an Dimethyl-Pyron erhaltene Salz und seine Verwandten hierher gehörten. Es wäre dieses der Fall, wenn z. B. das betreffende Jodid die Konstitution (I) besäße. Nach Ansicht der meisten Forscher,

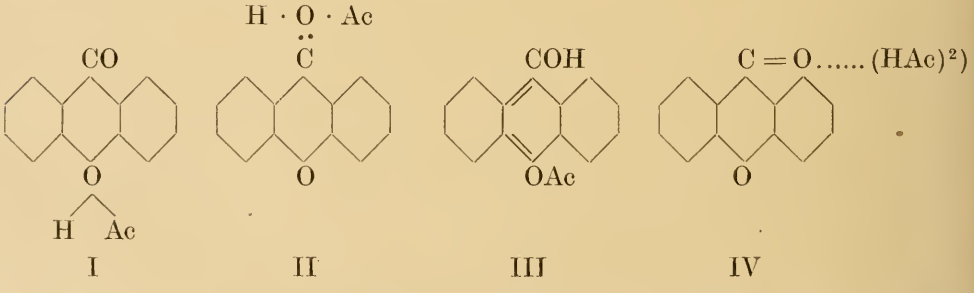


I



II

die sich mit dem Gegenstande befaßt haben, ist jedoch die Formel II viel wahrscheinlicher. Die Verbindung gehört dann in die Klasse der chinoiden tertiären Carboxoniumverbindungen. Ähnliches gilt für die Salze des Pyrons und seiner Homologen, sowie für die in großer Zahl bekannten Salze der den Pyronkern enthaltenden analogen Derivate des Chromons, Flavons, Xanthons, Cumarons u. a., die zahlreich in der Klasse der gelben Pflanzenfarbstoffe vertreten sind. Für alle derartigen Salze läßt sich zurzeit noch keine ganz sichere Entscheidung treffen, so z. B. zwischen den möglichen Formeln der Salze des Xanthons (F. I—IV).



I II III IV

Sicher zu den tertiären Oxoniumsalzen gehören hingegen die folgenden: die sich vom Diphenylamin ableitenden Oxoniumsalze, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther entstehen, die Salze des Trianisylcarbinols, Phenolphtalcins und analoger Verbindungen, die Carboxonium-, Azoxonium- und Cyanoxonium-Salze.

Da die den Pyronkern enthaltenden Verbindungen demnach wegen ihrer Konstitution entweder zur Gruppe II, oder was wahrscheinlicher ist,

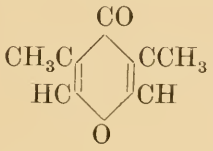
[1]) Rosenheim und Schnabel, B. *38*, 2780 (1905). — Rosenheim und Levy, B. *37*, 3668 (1904). [2]) Neben-Valenz-Formel nach Pfeiffer.

zur Gruppe III gehören, bilden sie eine Art Übergang zwischen beiden und sollen deshalb hier zuerst besprochen werden, hierauf die offenen Derivate des Diphenylamins und des Triphenylmethans und zum Schlusse die ringförmigen Carboxonium-, Azoxonium- und Cyanoxonium-Salze.

a) Salze der Pyrone.

Die basischen Eigenschaften der einfachen Pyronderivate sind im Jahre 1899[1]) von Collie und Tickle entdeckt worden. Die Veröffentlichung dieser Forscher, die allgemeines Aufsehen erregte, gab den Anlaß zu der bedeutsamen Entwicklung, welche die Chemie des vierwertigen basischen Sauerstoffs seither erlebt hat.

Das von Feist[2]) entdeckte Dimethylpyron wurde von ihnen

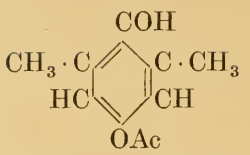


als eine verhältnismäßig starke Base erkannt, die imstande ist, die verschiedenartigsten Säuren unter Bildung zumeist wasserlöslicher Salze anzulagern. Viele derselben lassen sich bei Gegenwart überschüssiger Säure aus wässeriger Lösung umkrystallisieren. Zu ihrer Darstellung genügt es in den meisten Fällen, die Auflösung des Körpers in der wässerigen Lösung der Säure bis zur Krystallisation einzudämpfen. So wurden die folgenden Salze erhalten, in welchen Dimethylpyron als einsäurige Base auftritt: Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat, Chloroplatinat, Nitrat, Oxalat, Tartrat, Chloracetat und Picrat, sämtlich in Wasser löslich und gut krystallisierend.

v. Baeyer und Villiger[3]) haben ein schwerlösliches Ferrocyanhydrat durch Fällen einer Lösung des Chlorhydrats mit Ferrocyankalium als gelbes krystallinisches Pulver erhalten, daß sich aus warmem Wasser umkrystallisieren läßt und sich in gelben Prismen und Tafeln abscheidet. Die Verbindung mit Phosphorwolframsäure ist in Wasser fast unlöslich. Dieselben Forscher haben ferner ein Dichlorhydrat erhalten. Messungen der Affinität der Base sind von Collie und Tickle[4]), P. Walden[5]), J. Walker[6]), v. Baeyer und Villiger[7]), A. Coehn[8]) u. a. angestellt worden; sie haben im allgemeinen ergeben, daß die Base ungefähr von der Stärke des Harnstoffs ist. Versuche von Walden[5]) haben außerdem gezeigt, daß der Körper sich gegenüber starken Basen wie eine schwache Säure verhält.

Nach der übereinstimmenden Ansicht von Decker[9]), v. Baeyer[10]) und Werner[11]) handelt es sich um Oxypyroniumsalze der folgenden Konstitution

[1]) Collie u. Tickle, Soc. *75*, 710 (1899). [2]) Feist, A. *257*, 273 (1890).
[3]) Baeyer u. Villiger, B. *34*, 2697 (1901). [4]) Collie u. Tickle, l. c.
[5]) P. Walden, B. *34*, 4190 (1901). [6]) J. Walker, B. *34*, 4115 (1901).
[7]) Baeyer und Villiger, B. *34*, 3614 (1901).
[8]) A. Coehn, B. *35*, 2673 (1902). [9]) Decker, A. *364*, 17, Anm. (1909).
[10]) A. v. Baeyer, B. *43*, 2339 (1910).
[11]) A. Werner, B. *34*, 3309 (1901).



Sie reihen sich alsdann den später zu beschreibenden tertiären Pyroniumsalzen an.

Das Pyron selbst ist nach Werners Versuchen[1]) ebenfalls eine, wenn auch schwächere Base, wie die höheren Homologen Dimethyl- und Tetramethylpyron. Es bildet ein Chloroplatinat abnormer Zusammensetzung $H_2PtCl_6 + 4\,C_5H_4O_2$; die Existenz dieser Verbindung, sowie diejenige des Dimethylpyronkupferchlorids wurde von diesem Autor als eine Bestätigung seiner Nebenvalenztheorie der Oxoniumverbindungen[2]) angesehen.

P. Pfeiffer[3]) beschreibt ein Additionsprodukt des Dimethylpyrons mit Zinntetrachlorid der Formel $2\,C_7H_8O_2 + SnCl_4$ als farblose krystallinische Krusten.

Auch Gomberg und Cone[4]) haben einige weitere Salze des Dimethylpyrons beschrieben.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß die letztgenannten Autoren die Verbindungen der Pyrone, Chromone und Xanthone, sowie auch diejenigen des Xanthanols und analoger Körper mit Säuren als Carboniumsalze auffassen, eine Ansicht, der sich der Verfasser dieses Artikels aus früher entwickelten Gründen[5]) durchaus nicht anschließen kann.

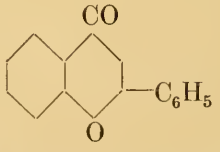
b) Salze des Chromons, Flavons, Xanthons und ihrer Derivate.

1. Salze des Chromons.

Während Ruhemann[6]), der Entdecker des Chromons, ein Chloroplatinat und Cobalticyanhydrat beschreibt, stellten Gomberg und Cone[4]) außer einigen anderen Doppelsalzen auch ein Hydrobromid und Hydrochlorid in farblosen ziemlich luftbeständigen Krystallen in Chloroformlösung dar.

2. Salze des Flavons und seiner Derivate.

Das von v. Kostanecki[7]) dargestellte Flavon ist ein Phenylchromon folgender Konstitution

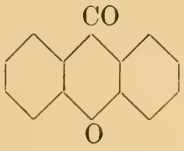


und die Muttersubstanz einer großen Anzahl gelber Pflanzenfarbstoffe. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, was auf die Bildung eines salzartigen Additionsproduktes hindeutet und

[1]) A. Werner, B. *34*, 3309 (1901).
[2]) A. Werner, A. *322*, 296 (1902). [3]) P. Pfeiffer, A. *283*, 143 (1911).
[4]) Gomberg und Cone, A. *376*, 224 (1910).
[5]) Kehrmann, A. *372*, 313 (1910). [6]) Ruhemann, Soc. *77*, 985, 1123.
[7]) v. Kostanecki, B. *31*, 1797 (1898); *33*, 330 (1900).

verbindet sich auch mit $SnCl_4$, $SbCl_5$ und ähnlichen Haloidmetallen. In betreff der Konstitution dieser Derivate gilt dasselbe, was weiter oben über die Salze der Pyrone gesagt wurde; sie sind jedoch viel unbeständiger und werden schon durch wenig Wasser völlig zerlegt. Etwas beständigere Salze geben die meisten natürlichen gelben Farbstoffe, die bekanntlich Hydroxylderivate des Flavons oder Äther derselben sind. Solche Salze sind besonders von A. G. Perkin[1]) beobachtet und etwas eingehender untersucht worden. Er erhielt krystallisierte Sulfate von Myricetin, Quercetin, Rhamnetin, Rhamnazin, Morin, Luteolin und Fisetin, und ferner Chlorhydrate, Bromhydrate und Jodhydrate derselben, ausgenommen Rhamnetin und Rhamnazin.

3. Salze des Xanthons[2]) und seiner Derivate.



In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dieser Körper mit hellgelber Farbe und blauer Fluoreszenz. Gomberg[3]) sowie Pfeiffer[4]) haben Hydrohaloide sowie ein Additionsprodukt mit $SnCl_4$ beschrieben. Versetzt man nach letzterem eine Lösung von 3 Molekülen Xanthon in absolutem Benzol mit 1 Molekel $SnCl_4$, so fällt sofort ein sandiges krystallinisches gelbes Pulver aus, welches bei 245° schmilzt.

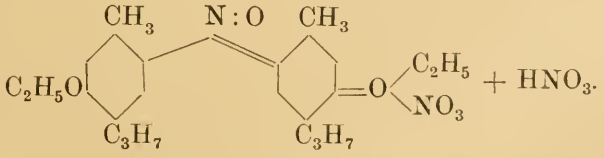
Auch die verschiedenen bekannten Oxy-Xanthone, wie Euxanthon, Gentisein, Datiscetin u. a. verbinden sich mit Säuren und Haloiden von Metallen schwacher Elektroaffinität.

Endlich geben β-Phenonaphthoxanthon und Methoxyxanthon nach Gomberg und Cone[3]) gelbe Hydrobromide.

c) Oxoniumsalze aus Phenoläthern.

Eine eigentümliche Klasse von Oxoniumsalzen wird durch Oxydation verschiedener Phenoläther mit roher Salpetersäure erhalten.

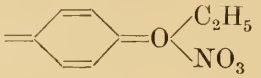
Wohl der interessanteste hierher gehörige Körper ist ein Nitrat, welches von Kehrmann und Messinger[5]) zufällig beobachtet worden ist, und dessen Natur Decker und Solonina[6]) in einer Reihe meisterhaft durchgeführter Experimentalarbeiten aufgeklärt haben. Dieses Salz hat die folgende Konstitution



---

[1]) A. G. Perkin, Soc. *69*, 1439 (1896). [2]) Synthese s. Graebe, A. 254, 265.
[3]) Gomberg, A. *376*, 231 (1910). [4]) P. Pfeiffer, A. *383*, 143 (1911).
[5]) Kehrmann u. Messinger, B. *34*, 1626 (1901); *52*, 2119 (1919); *54*, 2435 (1921).
[6]) Decker und Solonina, B. *35*, 3217 (1902); *36*, 2886 (1903); *38*, 64 (1905); *54*, 2427 (1921); *35*, 725 (1903).

Was die Bindung des zweiten, nur lose gebundenen Salpetersäure-Moleküls betrifft, so ist, mitRücksicht auf die Beobachtungen von Willstätter[1]), an den Salzen der Trialkylaminoxyde, wohl am wahrscheinlichsten, daß es an den Sauerstoff der Gruppe $\equiv N:O$ additionell gebunden ist. Der Körper ist intensiv farbig und ein eigenartiges chinoides Derivat des p-Dioxy-dithymylamins mit der parachinoiden tertiären Oxoniumgruppe



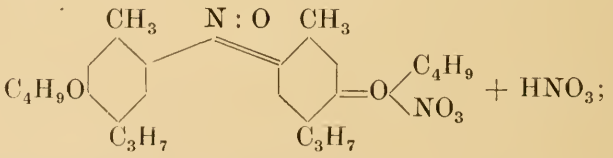
Die zuerst von Kehrmann und Solonina[2]), dann von Decker und Solonina[3]) studierten Eigenschaften und Umsetzungen desselben lassen keinen Zweifel an seiner Natur bestehen, so daß man vollauf berechtigt ist, auch bei anderen Körperklassen die Existenz analoger Gruppen in Betracht zu ziehen.

Als die Entdecker, in der Absicht Thymoläthyläther zu nitrieren, dessen Eisessiglösung tropfenweise unter Kühlung mit roter rauchender Salpetersäure versetzten, färbte sich die Mischung schnell schön grünstichig blau und nach kurzer Zeit begann eine reichliche Krystallisation kupferglänzender dunkelblauer Krystalle, im Aussehen an aus Alkohol krystallisiertes Anilinblau erinnernd. Beim Versuch des Umkrystallisierens trat weitgehende Zersetzung ein.

Decker und Solonina geben folgendes Rezept zur Darstellung an:

Darstellung von Thymoläthyläthernitrat. 6 g Thymoläthyläther werden in 24 g Eisessig gelöst und unter sorgfältigster Eiskühlung 5 g rote Salpetersäure vom spez. Gew. 1,47, in 25 g Eisessig gelöst, in ganz kleinen Portionen unter Einhaltung von Pausen von 10—15 Minuten eingetragen. Die ersten Tropfen erzeugen eine hellgrüne wieder verschwindende Färbung, die bei weiterem Zusatz bestehen bleibt, und sich allmählich bis zur dunkelblauen Färbung der Lösung vertieft. Die unter Eiskühlung stehende Mischung setzt nach 3—4 Stunden prächtige dunkelblaue Krystalle mit Kupferschimmer in einer Ausbeute von 35% der Theorie ab. Die mit Eisessig und Äther gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Krystalle schmelzen bei 79°[4]). Sie sind in Wasser etwas mit dunkelgrünblauer Farbe löslich, zersetzen sich aber darin schnell unter Ausscheidung eines roten Körpers.

Decker und Solonina haben ihre Beobachtungen weiter verfolgt[5]) und gefunden, daß der Methyl- und der Isopropyläther des Thymols ganz analoge blaue Oxoniumsalze bilden, deren Reindarstellung ihnen nicht gelungen ist, hingegen erhielten sie aus dem Normalbutyläther und dem Benzyläther ohne Schwierigkeit das entsprechende Nitrat in dunkelblauen bronzeglänzenden tafelartigen Krystallen z. B. der Formel:



[1]) R. Willstätter, B. *33*, 1636 (1900).

[2]) Kehrmann und Messinger, B. *34*, 1626 (1901); *52*, 2119 (1919); *54*, 2435 (1921).

[3]) Decker und Solonina, B. *35*, 3217 (1902); *36*, 2886 (1903); *38*, 64 (1905); *54*, 2427 (1921); *35*, 725 (1903).

[4]) H. Decker und R. Solonina, B. *36*, 2886 (1903).

[5]) H. Decker und Solonina, B. *36*, 2886 (1903); *38*, 64 u. 720 (1905). *JK 37*, 126 (1905); *39*, 761 (1907).

sie haben endlich festgestellt, daß die Äther des Paraxylenols ähnliche blaue, von ihnen noch nicht näher beschriebenen Oxoniumsalze geben.

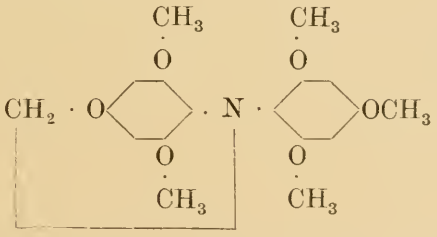
In allerneuester Zeit haben Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb Billroth[1]) das Studium der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther wieder aufgenommen. Sie weisen darauf hin, daß bereits Cahours[2]) im Jahre 1850 beobachtete, daß bei der Nitrierung des Anisols eine tief blauschwarze Farbe auftritt, was von Brunk[3]) später bestätigt wurde.

Die Beobachtung von Jobst und Hesse[4]), daß Phloroglucintrimethyläther durch Salpetersäure in tiefblaue Krystalle verwandelt wird, ist zuerst von Will[5]) und dann von Mannich[6]) weiter verfolgt worden.

Jobst und Hesse stellten aus Phloroglucintrimethyläther durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure einen in Blättchen, die in durchfallendem Lichte braun, im reflektierten metallglänzend kupferfarbig sind, krystallisierenden Körper her, der sich mit „königsblauer" Farbe in Wasser, Alkohol, konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure löst. Sie halten ihn für ein Nitroderivat einer chinonähnlichen Substanz und nennen ihn Dinitrocoton.

Will hingegen glaubt, daß der Farbstoff das salpetersaure Salz einer farblosen Base sei, die durch Zusatz von Alkali als farbloser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten werde und sich in kalten Säuren wieder mit blauer Farbe löse.

Mannich endlich, dem es gelang, den Körper zu Hexamethoxydiphenylamin zu reduzieren, stimmt mit Will in der Auffassung desselben als des Nitrats einer Base überein, der er die Formel



zuschreibt. Hätte Mannich, was offenbar nicht der Fall ist, die oben zitierten Untersuchungen von Decker und Solonina gekannt, so würde er höchstwahrscheinlich die Natur des Jobst-Hesseschen „Dinitrocotons" völlig aufgeklärt haben. Die sorgfältige Arbeit dieses Chemikers ist ein charakteristisches Beispiel dafür, wie die Nichtbeachtung der Theorie der Oxoniumsalze der Aufklärung der Konstitution hier hinderlich geworden ist.

Kurt H. Meyer und Gottlieb-Billroth, die die irrtümliche Ansicht haben, Decker und Solonina hätten keinen sicheren Konstitutionsbeweis beigebracht, im übrigen jedoch sich deren theoretische Auffassung zu eigen machen, haben aus den meisten Phenoläthern analoge Salze erhalten. Sie haben die Perchlorate dargestellt, indem sie wie folgt verfahren:

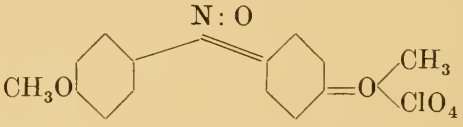
Darstellung von Phenoläther-Oxonium-Perchloraten. Man nitriert (wie Decker und Solonina) in Eisessig-Salpetersäure, verdünnt mit viel Eiswasser, wobei sich die wasserunlöslichen Produkte als Öl oder Sirup abscheiden und filtriert schnell in wässerige Überchlorsäure hinein. Es fallen dann sofort die fast reinen tieffarbigen

[1]) K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth, B. *52*, 1476 (1919).
[2]) Cahours, A. *74*, 299 (1850). [3]) Brunk, Z. 1867 (204).
[4]) Jobst und Hesse, A. *199*, 37 (1881). [5]) Will, B. *21*, 603 (1888).
[6]) Mannich, Ar. *242*, 501 (1904).

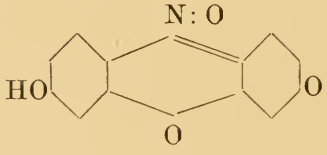
Krystalle der entsprechenden Perchlorate aus. Aus Anisol und Phenetol erhält man tiefviolette Nadeln mit starkem grünem Oberflächenglanz. Die Farbe der Lösungen ist tiefviolett. o-Kresol-methyläther gibt ein grünblaues, m-Kresolmethyläther ein grünes Salz, während aus p-Kresol-methyläther kein Salz erhalten werden konnte. 1,3,5-Xylenol-methyläther gibt in erheblich besserer Ausbeute als Anisol ein braunes, sich mit grüner Farbe lösendes Perchlorat; es scheint, daß die Methylgruppen in m-Stellung die Bildung dieser Farbsalze erleichtern. Am besten und frei von Nitro-Produkten erhält man Farbsalze beim Resorcin-dimethyl- und -diäthyläther, ferner aus den Äthern des Orcins. Sie sind tiefgrün gefärbt.

Die metaständige Methoxylgruppe begünstigt die Reaktion also in noch höherem Grade als die Methylgruppe. Aus Phloroglucin-trimethyläther erhält man ein blaues Salz, das offenbar dem Mannichschen Nitrat entspricht. Ali diese Salze sind durch ganz prachtvolle Farbe ihrer Lösungen ausgezeichnet. Durch Reduktionsmittel werden sie in saurer Lösung glatt zu den entsprechenden Diphenylaminderivaten reduziert, wobei, wie dies bereits Decker und Solonina beim Thymolätherderivat feststellten, stets vier Atome Wasserstoff verbraucht werden.

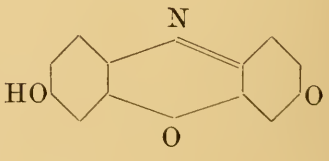
Die von Meyer und Gottlieb-Billroth dargestellten Perchlorate unterscheiden sich von den bereits von Decker und Solonina erhaltenen Nitraten dadurch, daß sie einsäurig sind und das zweite nur locker gebundene Säuremolekül nicht enthalten. So entspricht das Perchlorat aus Anisol der Formel:



Wie bereits Decker und Solonina erkannten und auch Meyer und Gottlieb-Billroth annehmen, entsprechen die beschriebenen Salze bez. der Gruppe $-\underset{\underset{\cdot\cdot}{O}}{N}=$ ganz dem von Nietzki[1]) aufgeklärten Resazurin (F. I). Verwandelt man darin die



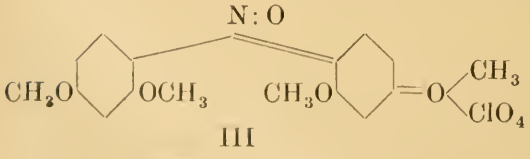
I



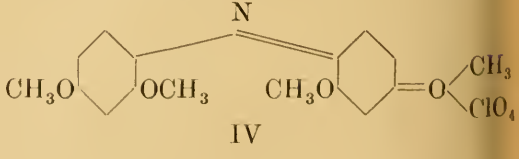
II

Gruppe $-\underset{\underset{\cdot\cdot}{O}}{N}=$ durch Reduktion in $-N=$ so entsteht bekanntlich das Resorufin (F. II).

Ganz entsprechend bildet sich bei passend geleiteter partieller Reduktion des grünen Perchlorats aus Resorcindimethyläther (F. III) ein blaues Oxoniumsalz, welches dem Resorufin analog ist (F. IV).



III



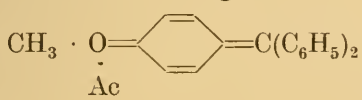
IV

[1]) Nietzki, B. *22*, 3020 (1883).

Dasselbe blaue Salz wird auch erhalten, wenn man das entsprechende Tetramethoxydiphenylamin in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ oxydiert, mit Eiswasser verdünnt und Überchlorsäure hinzufügt[1]).

d) Oxoniumsalze aus Äthern der Hydroxylderivate des Triphenylcarbinols und verwandter Verbindungen.

Sie enthalten dieselbe p-chinoide Oxoniumsalzgruppe, wie die Oxoniumsalze aus Phenoläthern, und sind nicht, wie v. Baeyer und Villiger glaubten, Carboniumsalze, sondern in ihrem Bau den Salzen der amidierten Triphenylmethanfarbstoffe analog, wie es die folgenden Formeln der Salze des p-Anisyldiphenylcarbinols (I) und des Dimethyl-fuchsonimoniums (II) zum Ausdruck bringen.



I.

II.

Perchlorat des p-Anisyldiphenylcarbinols[2]). Man fügt zu einer Eisessiglösung von 2 g p-Methoxy-triphenylcarbinol 1,5 g 70%ige Überchlorsäure und stellt das Gemisch über Natronkalk ins Vakuum. Feine orangefarbene Krystalle.

Salze des p-Trianisylcarbinols[3]). v. Baeyer und Villiger haben ein Picrat, ein Nitrat und verschiedene Sulfate dieses Körpers beschrieben, die mehr als ein Äquivalent Säure auf 1 Molekül Carbinol enthalten. Da es wahrscheinlich ist, daß, wie bereits die Entdecker erkannt hatten, hier sowohl Carbonium wie Oxoniumsalze existieren, so bedarf die Frage der Zusammensetzung dieser Salze zunächst der Aufklärung durch neue Versuche.

v. Baeyer und Villiger, sowie besonders H. Kauffmann[4]) und seine Mitarbeiter haben eine Anzahl Methoxytriphenylcarbinole dargestellt und auf ihre Fähigkeit zur Salzbildung mit Säuren untersucht. Leider haben die letztgenannten Autoren die festen Salze nicht isoliert und analysiert, sondern nur die beim Behandeln der Carbinole mit Säuren auftretenden „Halochromie"-Erscheinungen untersucht. Seitdem v. Baeyer mit dem Worte „Halochromie" die Eigenschaft eines farblosen oder schwach farbigen Körpers mit starken Säuren, besonders mit konzentrierter Schwefelsäure, tieferfarbige Verbindungen zu geben, belegt hat, wird dieses Wort mit Vorliebe überall da angewendet, wo man über die Konstitution der neuen farbigen Derivate nichts bestimmtes weiß.

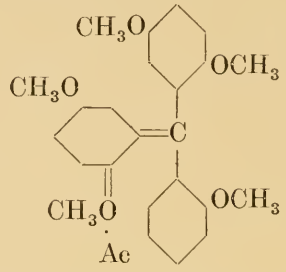
Nun geben diejenigen Methoxytriphenylcarbinole, die eine oder mehrere Methoxygruppen in p-Stellung zum Fundamental-Kohlenstoff enthalten, die beständigsten Salze. Auch die Orthostellung wirkt günstig, während die Metastellung so gut wie wirkungslos ist. Für den Verfasser dieses

---

[1]) K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth, B. *52*, 1486 u. 1487 (1919).
[2]) P. Pfeiffer, A. *412*, 334 (1917).
[3]) Baeyer und Villiger, B. *35*, 1198, 3020 (1902); *38*, 1163 (1905).
[4]) H. Kauffmann, B. *43*, 1210 (1910); *45*, 781 (1912); *45*, 2333 (1912); *46*, 3788 (1913).

Artikels ist es daher nicht zweifelhaft, daß alle diejenigen Triphenylcarbinole, die Methoxygruppen in Parastellung enthalten, p-chinoide Oxoniumsalze geben werden und daß z. B. die von Kauffmann und Kieser erhaltenen, sehr beständigen Farbsalze des 2.4, des 24, 2′4′, und des 24, 2′4′, 2″4″-Di- Tetra- und Hexamethoxy-Triphenylcarbinols solche Salze sind. Erst bei der Bildung der mehrsäurigen Salze tritt die Carboniumsalzbildung hinzu.

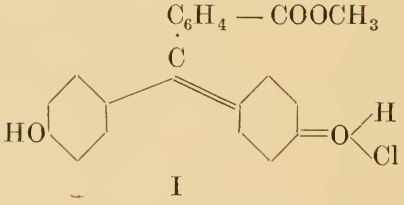
Anderseits sind die viel unbeständigeren grünen bis blauen Verbindungen, die solche Methoxycarbinole geben, die keine Substituenten in p-Stellung, sondern in Orthostellung enthalten, vielleicht ebenfalls, aber orthochinoide Oxoniumsalze, z. B.



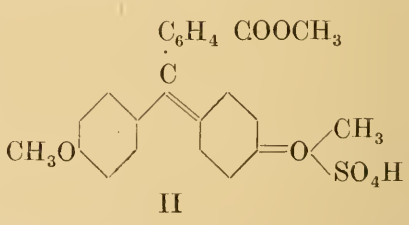
wenn sie nicht, was nicht ausgeschlossen ist, lediglich Carboniumsalze sind. Durch die bisherigen Arbeiten sind diese Fragen noch nicht zur Entscheidung gelangt[1]).

Oxoniumsalze des Phenolphthaleins und seiner Äther.

Green und King[2]) haben durch Esterifizieren von Phenolphthalein und dessen Dimethyläther mit Alkohol, Schwefelsäure und Salzsäuregas chinoide scharlachrote wasserlösliche Salze erhalten, denen sie die Formeln I resp. II



I



II

erteilen. An der Richtigkeit ihrer Auffassung ist wegen der Ähnlichkeit mit den Salzen des Hydrochinonphthaleins nicht zu zweifeln.

e) Azoxoniumverbindungen.

Die Azoxoniumsalze sind von Kehrmann[3]) entdeckt und von ihm gemeinschaftlich mit mehreren Schülern eingehend untersucht worden.

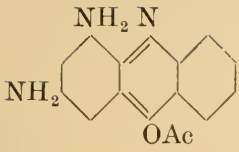
Die Vermutung ihrer Existenz wurde wachgerufen[4]), als es sich wegen der großen Analogie der Eigenschaften als notwendig erwiesen hatte, den beiden Salzen (F. I und II) eine ähnliche orthochinoide Formel zu erteilen, wie sie damals für das entsprechende Azoniumsalz bereits allgemein angenommen wurde.

---

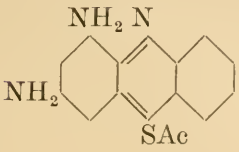
[1]) Der Kauffmannschen Theorie der „Valenzzersplitterung" möchte Verfasser vorderhand nicht näher treten.

[2]) Green und King, B. *39*, 2365 (1906); *40*, 3724 (1907).

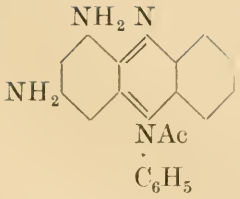
[3]) Kehrmann, B. *34*, 1623 (1901). [4]) Kehrmann, B. *32*, 2601 (1899).



I



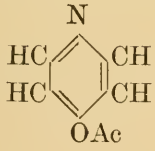
II



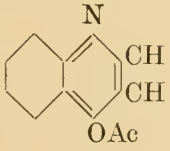
III

Formel I schließt die Existenzmöglichkeit der bis dahin völlig unbekannten tertiären basischen Oxoniumsalz-Gruppierung $= O \cdot Ac$ ein, welche damit als gleichberechtigt an die Seite der Azoniumgruppe $= \dot{N} \cdot Ac$ tritt. Diese theoretische Voraussicht wurde sehr bald durch
R
die Entdeckung der typischen Azoxoniumsalze bestätigt, welche dann ihrerseits für die Forschungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes in hohem Maße anregend gewirkt hat. Die Arbeiten von Decker, Hewitt, Werner, Kehrmann u. a. über Carboxoniumverbindungen und die Erkenntnis der Natur der Blütenfarbstoffe durch Willstätter gehen auf sie zurück.

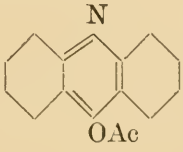
Die einfachsten Verbindungen, wie z. B. F. I, scheinen bisher nicht bekannt zu sein, ebensowenig Derivate des Kernes F. II.



I



II



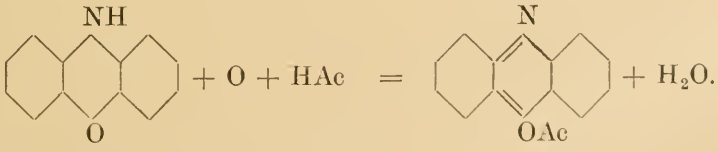
III

Hingegen kennt man eine Anzahl Salze der Formel III, sowie Derivate dieses Kerns und andere noch kompliziertere Körper.

Bildungsweisen.

Azoxoniumsalze entstehen nach verschiedenen Reaktionen:

1. Durch Behandlung des Phenazoxins und seiner Homologen und Analogen mit Oxydationsmitteln[1]) bei Gegenwart starker Säuren, entsprechend der Gleichung

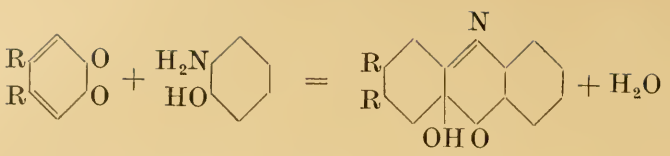


Als Oxydationsmittel sind H_2O_2, die Halogene, Eisenoxydsalze, konz. H_2SO_4 und andere brauchbar.

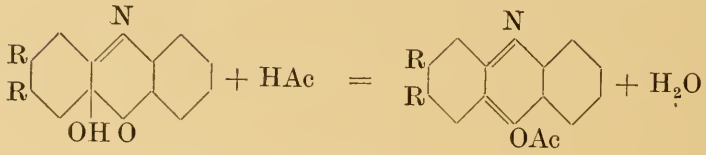
2. Durch Kondensation von O-Chinonen mit O-Aminophenolen[2]) entstehen nach der Gleichung

---

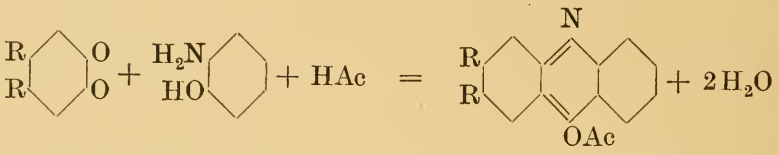
[1]) Kehrmann, B. *34*, 1624 (1901).
[2]) Kehrmann, B. *38*, 2952 (1905); *38*, 3604 (1905); *40*, 613 (1907).



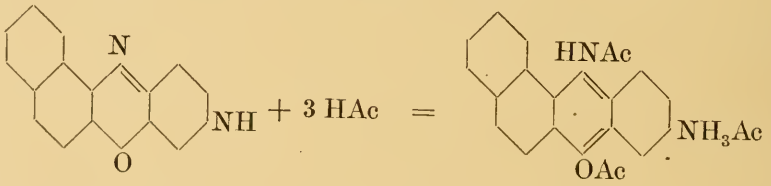
Carbinole, die durch starke Säuren zu Azoxoniumsalzen umgelagert werden.



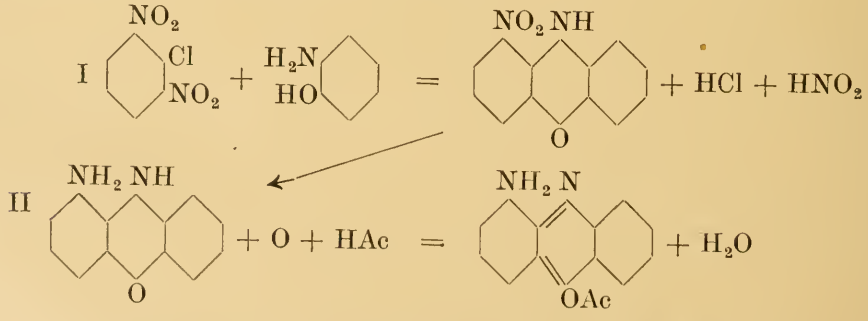
3. Durch Kondensation von O-Chinonen mit den Salzen der Orthoaminophenole[1])



4. Viele Azoxinfarbstoffe, die in Gestalt der Basen und teilsäurigen Salze zu den p-Chinonimidderivaten gehören, existieren in Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren in der tautomeren Oxoniumform, z. B.



5. 1,2,6-Dinitrochlorbenzol wirkt auf o-Aminophenole ein unter Bildung von Nitroazoxinen, die durch Reduktion der Nitrogruppe und darauffolgende Oxydation in Azoxoniumfarbstoffe übergehen[2]), z. B.



6. Die verschiedenen Bildungsweisen der Azoxinfarbstoffe gehören insoweit hierher, als diese gemäß IV in der tautomeren Oxoniumform existieren können.

---

[1]) Kehrmann, B. *40*, 2071 (1907).
[2]) Kehrmann und Löwy, B. *44*, 3006 (1911).

Darstellung und Eigenschaften der Azoxoniumsalze.

1. Salze des Phenazoxoniums

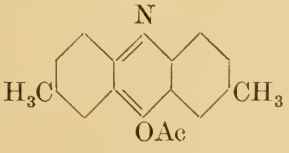
entstehen durch Behandeln von Phenazoxin mit Oxydationsmitteln.

Darstellung von Phenazoxonium-perchlorat $C_{12}H_8NO \cdot ClO_4$[1]). 0,1—0,2 g reinstes, sehr fein zerriebenes Phenazoxin werden in einem Reagensglas in 3—4 ccm 70%iger Überchlorsäure suspendiert und unter äußerer Eiskühlung und innigem Mischen durch Rühren mit einem Glasstabe tropfenweise mit einer Auflösung von einigen Tropfen 30%igem Hydroperoxyd in 2 ccm Überchlorsäure versetzt.

Das Phenazoxin löst sich ziemlich schnell mit anfangs rötlich violetter Farbe auf. Nach Zusatz einer gewissen Menge des Oxydationsmittels beginnt die Farbe dann in orange umzuschlagen und ist nach beendeter Oxydation braungelb geworden. Man unterbricht den Zusatz des Oxydationsmittels und reibt unter fortwährender Eiskühlung mit einem Glasstab, was gewöhnlich bald die Ausscheidung kleiner bräunlicher glitzernder Kryställchen hervorruft, deren Menge durch vorsichtiges Hineinrühren einiger kleiner Eisstückchen in die Lösung noch etwas zunimmt. Man hüte sich vor zu starker Verdünnung durch Eiszusatz, da dann leicht Zersetzungserscheinungen eintreten und ein unreines Präparat erzielt werden würde. Nach 1—2 Minuten saugt man auf einem kleinen Hartfilter ab und wäscht mit H_2O_2-haltiger 10%iger Überchlorsäure einmal nach. Dann bringt man sofort auf einen auf 0° abgekühlten Tonteller und mit diesem in einen ebenfalls gekühlten Schwefelsäureexiccator. Braune glitzernde Kryställchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe auflösen und durch Wasser rasch unter Bildung von Chinhydron-Salz verändert werden.

Sulfate. Salze mit Schwefelsäure sind nur in Lösung bekannt. Phenazoxin löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure zuerst farblos auf, jedoch wird diese Lösung langsam bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen rötlichviolett und enthält dann ein Chinhydronsalz, welches sich nicht weiter verändert, auch nicht auf Zusatz von viel Eis. Versetzt man aber die kalte schwefelsaure Lösung tropfenweise mit einer Mischung von 30%igem Hydroperoxyd mit derselben Säure, so wird die zuerst violette Lösung grünlich-orangegelb unter Bildung des holochinoiden Disulfats. Versetzt man nun mit Eis, so schlägt die Farbe in gelblichrot um, wobei Monosulfat entsteht, daß aber ziemlich schnell unter Violettfärbung in Chinhydronsalz und Hydroperoxyd verwandelt wird.

2. Salze des Dimethylphenazoxoniums[2])



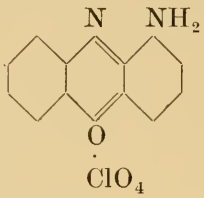
Picrat $C_{14}H_{12}NO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$.

0,2 g Dimethylphenazoxin, 2 g Picrinsäure und 30 ccm Eisessig werden zusammen bis zur Lösung erwärmt, dann abgekühlt und mit einem großen Überschuß einer konzentrierten wässerigen Eisenchloridlösung auf einmal

[1]) Kehrmann und Boubis, B. *50*, 1663 (1917).
[2]) Kehrmann und Boubis, B. *50*, 1665 (1917).

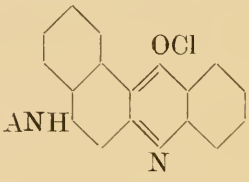
unter Umschütteln versetzt. Das Picrat scheidet sich als braunrotes schweres Krystallpulver aus, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure dunkelrot löst.

Perchlorat des 1-Aminophenazoxoniums

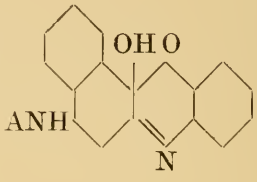


Wegen der Darstellung siehe l. c.[1]). Es bildet glitzernde dunkelgrüne Kryställchen, im kaltem Wasser wenig mit bläulichgrüner Farbe löslich.

3. Naphthophenazoxoniumderivate[2]). Hierher gehörige Salze entstehen, wenn man 4 Acetamino-β-naphthochinon mit Salzen von Orthoaminophenolen in alkoholischer Lösung zusammenbringt. So erhält man das Chlorid der folgenden Konstitution I:



I



II

wenn je 1 g Chinon und 1 g Orthoaminophenolchlorhydrat mit 10 g Methylalkohol übergossen und während 48 Stunden unter zeitweisem Umschütteln sich selbst überlassen werden. Hierauf werden die ausgeschiedenen Krystalle des Chlorids abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgezogen und der Auszug mit einigen ccm konzentrierter HCl versetzt. Ziegelrote Krystalle, in kaltem Wasser zunächst unverändert löslich, während beim Erhitzen zum Sieden Ausscheidung des Carbinols (F. II) stattfindet.

Spaltet man nach dem B. *40*, 2087, beschriebenen Verfahren die Acetylgruppe ab, so erhält man das Chlorid der Aminoverbindung, welches in Wasser leichtlösliche violette Krystalle bildet, deren wässerige Lösung auf Lackmus neutral reagiert (l. c., S. 2088).

Das Chloroplatinat $(C_{16}H_{11}N_2O)_2PtCl_6$ bildet in Wasser schwerlösliche violette Nadelbüschel.

4. Phenanthrophenazoxoniumsalze[3]). Phenanthrenchinon kondensiert sich mit Orthoaminophenolen unter Bildung von Pseudobasen, die durch Säuren in die zugehörigen Oxoniumsalze umgewandelt werden.

Darstellung von Phenanthrophenazoxoniumsulfat. 10 g Phenanthrenchinon und 5 g o-Amidophenol, beide fein zerrieben, werden mit 100 ccm Benzol kurze Zeit rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach Verlauf von ½ Stunde ist alles Phenanthrenchinon verschwunden, während sich das Kondensationsprodukt größtenteils als in Benzol sehr schwerlösliches hellgraues Krystallpulver ausgeschieden hat. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol + Benzol werden silberglänzende, fast farblose Nädelchen erhalten. Zur Umwandlung der Pseudobase in Sulfat läßt man eine kalt dar-

[1]) Kehrmann und Boubis, B. *50*, 1665 (1917).

[2]) F. Kehrmann, B. *40*, 2071 (1907).

[3]) F. Kehrmann, B. *38*, 2952 (1905); F. Kehrmann und A. Winkelmann, *40*. 613 (1907).

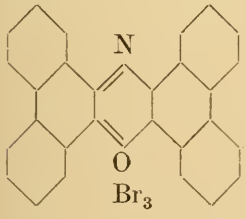
gestellte konzentrierte Lösung in englischer Schwefelsäure aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, wodurch bald eine Ausscheidung violetter glänzender Krystalle beginnt. Sie werden nach einiger Zeit abgesaugt und durch Zerreiben und Pressen auf porösen Tonplatten von der anhängenden Schwefelsäure befreit. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}NO \cdot OSO_2OH$.

Das Perbromid $C_{20}H_{12}NO \cdot Br_3$ erhält man in Gestalt eines metallisch grünglänzenden dunkelroten krystallinischen Niederschlages, wenn man die Lösung von 1 g Pseudobase in 10 g Nitrobenzol mit 14 g einer 4%igen Bromlösung in Nitrobenzol vermischt und dem 50 g Benzol zusetzt.

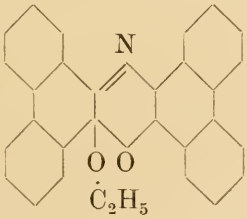
Da die blauviolette Lösung des Sulfats durch stufenweises Verdünnen mit Wasser zuerst blutrot und dann langsam entfärbt wird, existieren sowohl ein- wie zweisäurige Salze.

Das durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit o-Amino-m-cresol erhaltene Methylhomologe des vorigen löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe unter Bildung des zweisäurigen Sulfats, während sich aus der roten Lösung in ziemlich konzentrierter Salpetersäure das einsäurige Nitrat in schwarzroten Nadeln abscheidet. Beide Salze werden durch Wasser unter Bildung einer gelben Zwischenstufe hydrolysiert.

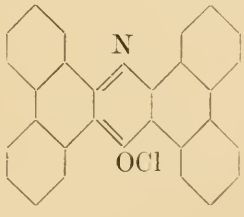
5. Di-Phenanthrazoxoniumverbindungen[1]). Das von Japp und Davidson[2]) entdeckte, von Bamberger[3]) in seiner Natur erkannte. Di-Phenanthrazoxin verwandelt sich durch Versetzen seiner Nitrobenzollösung mit Brom in schön dunkelblaue kupferglänzende Krystalle von Diphenanthrazoxoniumperbromid (F. I).



I



II



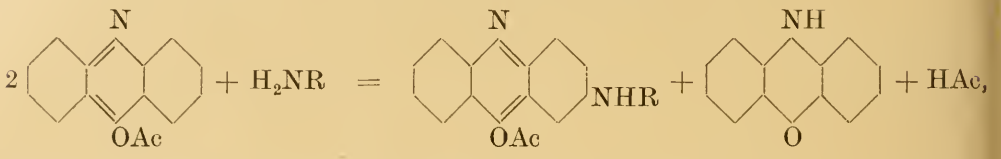
III

Erhitzt man diese, fein zerrieben, mit 80%igem Alkohol unter Zusatz von etwas wässeriger Natriumcarbonatlösung so lange zum Sieden, bis sie sich in ein gelbes Pulver verwandelt haben, so erhält man nach dem Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol das Alkoholat des Pseudophenanthrazoxoniumhydroxyds in bei 245° schmelzenden zitronengelben glänzenden Nadeln (F .II). Zur Verwandlung in das Di-phenanthrazoxoniumchlorid (F. III) wird seine heiße alkoholische Lösung mit so viel konzentrierter HCl versetzt, daß die Mischung intensiv blauviolett wird. Man gießt in eine große flache Porzellanschale und läßt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich die Hauptmenge des Chlorids als feines kupferglänzendes Krystallpulver abgeschieden. In Wasser ist das Salz unlöslich und wird auch bei längerem Kochen damit kaum angegriffen, durch reinen Alkohol hingegen in das beschriebene Alkoholat zurückverwandelt. Die schmutzig blauviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch

[1]) F. Kehrmann, B. *34*, 1625 (1901); A. *322*, 31 (1902).
[2]) Japp und Davidsohn, Soc. *67*, 47 (1895).
[3]) Bamberger, B. *34*, 533 (1901).

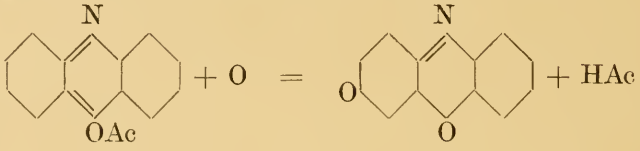
Verdünnen mit Wasser rein blau unter Ausscheidung des einsäurigen Sulfats.

Durch Einwirkung von Aminbasen und Alkalien[1]), werden diejenigen Azoxoniumsalze, in welchen die Parastellen zum Ringstickstoff frei sind, zur Hälfte substituiert und in Azoxinfarbstoffe verwandelt, z. B.:



während die andere Hälfte zu Azoxin reduziert wird.

Durch Kochen mit überschüssigem Eisenchlorid und Eisessig oder Alkohol entstehen die paraehinoiden Azoxone[2])



Die Azoxinfarbstoffe und deren Derivate können wegen des großen Umfanges in diesem Artikel nicht behandelt werden.

f) Carboxoniumverbindungen.

Diese interessante Körperklasse ist gleichzeitig und unabhängig einerseits von Hewitt[3]), andererseits von Werner[4]) entdeckt worden, nachdem Fosse[5]) einige hierhergehörige Verbindungen dargestellt hatte, ohne aber über ihre Natur genügend ins Klare zu kommen.

Angeregt durch die Auffindung der Azoxoniumverbindungen durch Kehrmann[6]) machte Werner die Beobachtung, daß sich das von R. Meyer und Saul[7]) dargestellte Xanthanol gegenüber starken Säuren wie eine Pseudobase verhält und in farbige Salze verwandelt wird, die er als Carboxoniumsalze erkannte. Im Anschluß an diese Beobachtung stellte er noch eine Anzahl anderer zu dieser Gruppe gehöriger Verbindungen dar.

Hewitt hat seinerseits, nachdem er von theoretischen Erwägungen ausgehend die Existenz der Carboxoniumverbindungen vorausgesagt hatte, ebenfalls Versuche mit dem Xanthanol und ähnlichen Körpern angestellt und ist teilweise zu denselben Resultaten gekommen wie Werner. Beide Forscher stellten unabhängig voneinander für die aus Xanthanol mit Säuren gebildeten gelben Salze die nachstehende Formel auf (F. I)

I II

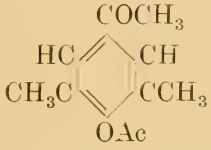
[1]) F. Kehrmann, B. *34*, 1625 (1901).
[2]) F. Kehrmann und A. Saager, B. *35*, 341 (1902).
[3]) Hewitt, Z. ph. C. *34*, 1 (1900). [4]) Werner, B. *34*, 3300 (1901).
[5]) Fosse, C. r. *133*, 1218 (1901). [6]) F. Kehrmann, B. *32*, 2601 (1899).
[7]) R. Meyer und Saul, B. *26*, 1276 (1893).

womit sich die Carboxoniumverbindungen durchaus den Azoxoniumkörpern (F. II) anreihen.

1. Pyroniumverbindungen.

Als die bisher bekannten einfachsten Carboxoniumsalze müssen die Additionsprodukte von Dimethylsulfat und Halogenalkyl an Dimethylpyron aufgefaßt werden, denen nach der übereinstimmenden Ansicht der Forscher, die sich damit beschäftigt haben, die Formeln von Pyroniumsalzen zuzuschreiben sind. Sie sind von Kehrmann und Duttenhöfer[1]) aufgefunden und untersucht worden. Später haben dann v. Baeyer und Piccard[2]) ihr Studium fortgesetzt, die Resultate der Entdecker bestätigt und erweitert.

Salze des 4-Methoxy-2,6-Dimethyl-pyroniums[1]) (Kehrmann- und Duttenhöfer).



Sulfomethylat. 12 g reines, gepulvertes und über Schwefelsäure getrocknetes Dimethylpyron wurden in einem 50 ccm-Kölbchen mit 13 g Methylsulfat übergossen, mit einem Korkstopfen verschlossen und unter zeitweiligem Mischen des Inhalts 4 Wochen lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Da nach Verlauf dieser Zeit noch einige Krystalle in der honiggelben, dicken, grünlich fluoreszierenden Flüssigkeit suspendiert waren, wurden noch einige Tropfen Dimethylsulfat hinzugefügt, worauf nach 8 Tagen die Krystalle verschwunden waren. Ein Krystallisieren so dargestellten Sulfomethylats ist bisher nicht beobachtet worden.

Jodid. Das Sulfomethylat wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und mit dem doppelten Volum einer gesättigten wässerigen Jodkaliumlösung versetzt. Es schieden sich schnell blättrige, fast farblose Krystalle aus, welche zuletzt einen dicken Krystallbrei bildeten. Um die Ausscheidung zu vervollständigen, wurde die Lösung mit festem Jodkalium völlig gesättigt, dann abgesaugt, mit ganz wenig Eiswasser, dann mit Alkohol, mit Ätheralkohol und zuletzt mit Äther gewaschen.

Gelblichweiße, atlasglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, nicht in Äther löslich. Diese Lösung schmeckt salzig und bitter, ähnlich wie Jodkalium, hingegen nicht sauer. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther gefällt und zerfällt, trocken auf 100° erhitzt, unter Aufschäumen in Jodmethyl und Dimethylpyron.

Chloroplatinat, durch Fällen der Lösung des Sulfomethylats mit Natriumplatinchlorid erhalten, bildet orangefarbene Krystallblätter, in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, in Äther unlöslich. Zerfällt beim Kochen der Lösungen in Chlormethyl und Salz des Dimethylpyrons.

Perchlorat[3]). 50 g grobgepulvertes und im Vakuum getrocknetes Dimethylpyron werden mit 80 g Dimethylsulfat und 5 ccm Holzgeist auf 50° erwärmt, bis sich alles gelöst hat, was nur 1 Stunde in Anspruch nimmt. Der erhaltene gelbe Syrup wird darauf unter Eiskühlung mit 140 ccm 20%iger Überchlorsäure versetzt und 2 Stunden im Kältegemisch stehen gelassen.

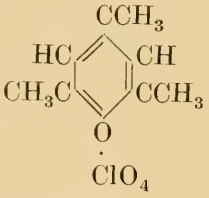
---

[1]) Kehrmann und Duttenhöfer, B. *39*, 1299 (1906).
[2]) Baeyer und Piccard, A. *384*, 210 (1911); *407*, 338 (1915).
[3]) v. Baeyer und Piccard, A. *407*, 338 (1915).

Nun wird der gelbe Krystallbrei abgesaugt, mit Aceton gewaschen, getrocknet, verrieben, einige Stunden mit Aceton stehengelassen und nochmals abgesaugt. Ausbeute 57,5 g. Schmp. 190°. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, farblose salmiakähnliche Krystalle, in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem unter langsamer Zersetzung löslich. Reagiert auf Lackmus neutral.

Salze des 2,4,6-Trimethyl-pyroniums.[1])

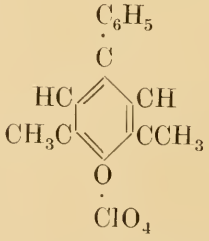
Das Perchlorat (sieheFormel) wurde wie folgt erhalten:



Aus 50 g Jodmethyl, 200 ccm Äther und 10 g Magnesium wird eine Grignard-Lösung hergestellt. Andererseits löst man 50 g Dimethylpyron in 500 g mit Natrium getrocknetem Anisol in der Wärme und kühlt mit der Vorsicht, daß nichts auskrystallisiert, auf Zimmertemperatur ab. Der die letztere Lösung enthaltende große Kolben wird nun in ein Kältegemisch gesetzt und die Grignardsche Lösung unter Umschütteln innerhalb 1 Minute zugegossen. Nach einer weiteren Minute wird die rote Flüssigkeit in 500 ccm 20%iger Überchlorsäure von —10° unter Schütteln eingetragen. Es beginnt sofort die Krystallisation, welche nach 3 Stunden beendet ist. Der Krystallbrei wird darauf abgesaugt und mit Überchlorsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 28 g. Zur Reinigung wurde das Präparat aus einem Gemisch von 1¼ l Alkohol und 25 g Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 25 g. Farblose undeutliche Prismen, in 10 Teilen siedendem Wasser löslich, in kaltem absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. Schmp. 141—151° unter Zersetzung.

Salze des 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyroniums.

Das Perchlorat (siehe Formel) wurde ungefähr dargestellt



wie die Methylverbindung. Zur Reinigung wurden 40 g Rohsalz aus einer Mischung von 3,6 l Wasser und 900 ccm 20%iger Überchlorsäure unter Zugabe von 12 g Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 38 g reiner Substanz. Schwefelgelbe, stark glänzende, oft sechsseitige Blättchen vom Schmelzpunkt 210—212° unter Zersetzung. Löslich in 70 Teilen siedendem, und in 400 Teilen Wasser von 20°, unlöslich in absolutem Alkohol. Das Picrat $C_{13}H_{13}O \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ bildet gelbe, zentimeterlange Nadeln vom Schmp. 193°.

Verschiedene höher phenylierte Pyroniumsalze sind in neuerer Zeit von Dilthey[2]) dargestellt worden. Er beschreibt Salze des 2,6-Diphenyl-

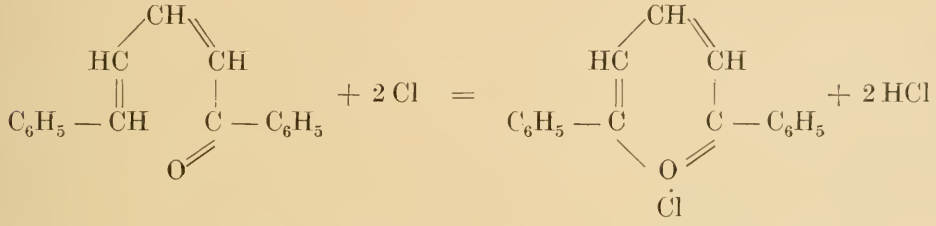
[1]) v. Baeyer und Piccard, A. *384*, 210 (1911).

[2]) Dilthey, J. pr. [II], *94*, 53 (1916); *95*, 107 (1917); B. *50*, 1008 (1917); *52*, 1195, 2040 (1919); *53*, 252, 261 (1920); *54*, 825 (1921).

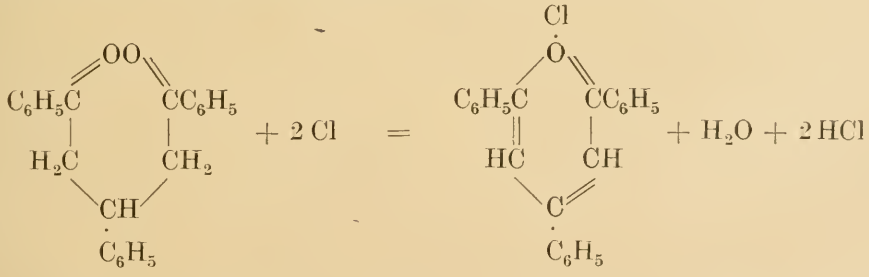
pyroniums, die er durch Kochen von Cinnamylidenacetophenon in Eisessiglösung unter Zugabe von Essigsäureanhydrit und Eisenchlorid erhielt, sodann Salze des 2,4,6-Triphenylpyroniums, entstehend durch Oxydation gleicher Moleküle Benzalacetophenon und Acetophenon (wobei jedenfalls intermediär Benzaldiacetophenon entsteht) ebenfalls durch Eisenchlorid, endlich Salze und Derivate des 2.3.4,6-Tetraphenylpyroniums aus $\alpha,\gamma,\delta,\varepsilon$-Tetraphenyldioxopentan[1]) mittelst desselben Verfahrens.

Alle diese Salze sind gelb und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer bis gelbgrüner Fluoreszenz. Derselbe Autor hat ferner einige Hydroxylderivate phenylierter Pyroniumsalze, die mit den Anthocyanidinen gewisse Ähnlichkeit zeigen, synthetisch erhalten.

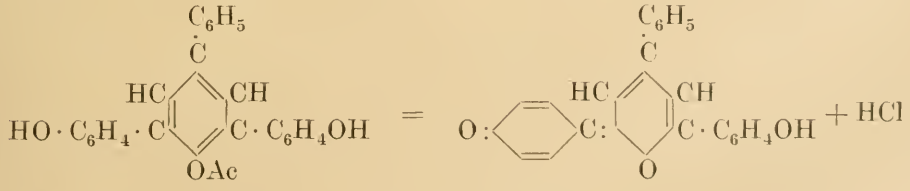
Letztere Salze sind orangefarbig und werden durch Alkalien in eigentümliche blaue Anhydrobasen chinoider Konstitution verwandelt. Die Entstehung des 2,6-Diphenyl-pyroniums aus Cynnamiliden-acetophenon und Eisenchlorid entspricht der folgenden Gleichung:



Die Bildung des Triphenylpyroniums aus Benzaldiacetophenon kann durch nachstehendes Schema wiedergegeben werden:



Endlich entspricht der Übergang eines 4-phenyl-2,6-di-p-oxy-phenyl-pyroniumsalzes in die Cyanidin-ähnliche Form der p-chinoiden Anhydrobase der folgenden Gleichung:



Wie Dilthey ausführt, zeigen die phenylierten Pyroniumverbindungen viele Ähnlichkeit mit den im folgenden Kapitel beschriebenen, zuerst von Bülow und seinen Mitarbeitern erhaltenen Phenopyroniumverbindungen, auf welche hier verwiesen sein mag.

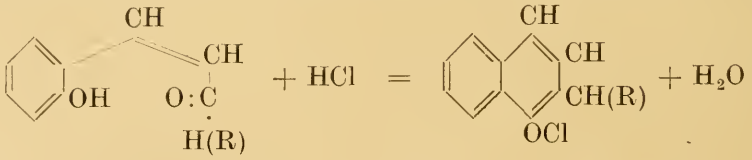
[1]) Knoevenagel, A. *281*, 49 (1894).

2. Phenopyroniumsalze und höhere Komplexe.

Die hierher gehörigen Körper sind meistens früher als die Derivate des einkernigen Pyroniums bekannt geworden. Sie bilden eine große Gruppe von Substanzen, mit deren Studium sich mehrere Fachgenossen, besonders Decker und seine Mitarbeiter, ferner Werner, Hewitt, Perkin, Fosse, Bulow, Borsche, v. Baeyer, Kehrmann und Willstätter befaßt haben. Nach den Untersuchungen des letztgenannten reihen sich die meisten roten bis blauen Farbstoffe der Blüten und des Pflanzenreiches überhaupt hier ein, während die Bemühungen der übrigen in erster Linie auf die Auffindung synthetischer Darstellungsmethoden gerichtet waren. Wir werden in den folgenden Zeilen der Reihe nach die hauptsächlichsten Resultate der genannten Autoren mitteilen, müssen aber wegen der Fülle des Stoffes und der notwendigen Raumbeschränkung eine gewisse Auswahl treffen. In synthetischer Hinsicht stehen Deckers Untersuchungen an erster Stelle; sie sollen daher zuerst berücksichtigt werden.

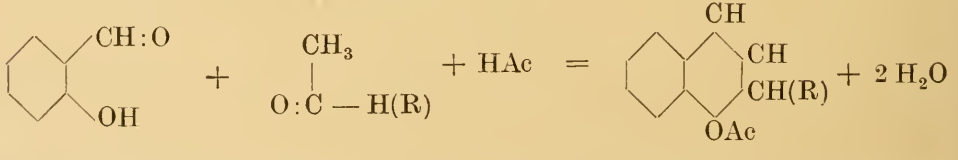
Synthetische Methoden.

a) Ortho-oxy-Zimtaldehyd[1]) und die durch Ersatz des Aldehydwasserstoffs daraus abgeleitete Ketone kondensieren sich bei Gegenwart starker Mineralsäuren, besonders Salzsäure, entsprechend folgender Gleichung:



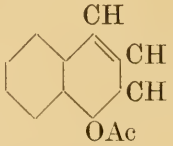
Anstatt die dazu nötigen ungesättigten Aldehyde und Ketone zuerst getrennt darzustellen und zu isolieren, kann man direkt das Gemisch ihrer Komponenten mit Säuren behandeln[2]).

So erhält man nach der Gleichung



aus Acetaldehyd und Salicylaldehyd direkt die Salze des einfachsten Phenopyroniums, während durch Ersatz einerseits des Salicylaldehyds durch Homologe und Substitutionsprodukte, anderseits des Acetaldehyds durch Ketone mit reaktionsfähiger Methyl- oder Methylengruppe die Homologen und Substitutionsprodukte des Stammkörpers erhalten werden.

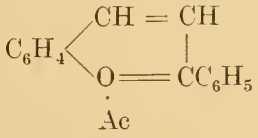
Salze des Pheno-pyroniums



[1]) Decker und v. Fellenberg, A. *356*, 295 (1907).
[2]) Dieselben, A. *364*, 17 (1909).

Darstellung von Salzen des Phenopyroniums. Frisch dargestellter, womöglich noch feuchter oder aber fein pulverisierter Gluco-o-cumaraldehyd[1]) (Glucosid des Orthooxyzimtaldehyds) wird einige Zeit mit konz. HCl erhitzt. Heftige CO_2-Entwicklung. Man verdünnt mit dem gleichen Volum 15%iger HCl, kühlt ab und filtriert. Die Lösung scheidet mit festem $FeCl_3$ das Eisendoppelsalz als gelbes krystallinisches Pulver vom Fp. 199° aus. Formel $C_9H_7OCl + FeCl_3$. Das Goldchloriddoppelsalz $C_9H_7OCl + AuCl_3$ bildet bräunlichgelbe mikroskopische Nadeln. Dieselben Salze werden erhalten, wenn 2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd mit der fünffachen Menge 70%iger H_2SO_4 geschüttelt und ¾ Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erwärmt werden. Man fällt mit Salzsäure harzige Nebenprodukte und mit festem Eisenchlorid das beschriebene Eisenchloriddoppelsalz. An feuchter Luft oxydiert sich der Körper unter Bildung von Cumarin.

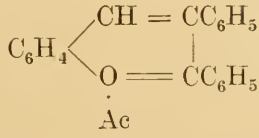
Salze des 2-Phenyl-pheno-pyroniums



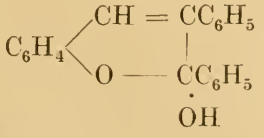
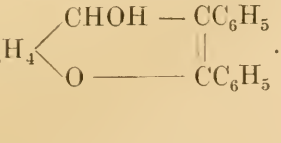
entstehen in einer Ausbeute von über 70% wenn man ein Gemisch von 1 Teil Acetophenon, 1 Teil Salicylaldehyd und 3 Teile Alkohol mit HCl-Gas sättigt. Man versetzt dann mit einem großen Überschuß von festem Eisenchlorid, worauf sich bald ein Krystallbrei ausscheidet, den man nach 2 Stunden absaugt. Das so erhaltene Eisendoppelsalz ist sehr beständig und identisch mit demjenigen, welches man aus 2 Oxy-benzalacetophenon[2]) folgendermaßen erhält:

Darstellung des Eisendoppelsalzes von 2-Phenyl-phenopyronium. Oxybenzalacetophenon wird in Alkohol gelöst, in die Lösung viel festes Eisenchlorid eingetragen, auf dem Wasserbade erhitzt und unter allmählicher Kühlung HCl-Gas eingeleitet, bis die Lösung in der Kälte damit gesättigt ist. Ein dicker Brei des Doppelsalzes fällt aus. Gelbe Nadeln nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, die bei 125—129° schmelzen. Zusammensetzung $C_{15}H_{11}OCl + FeCl_3$. Das bei 69 bis 70° schmelzende Chlorid krystallisiert nach dem Erkalten in hellgelben glitzernden Blättchen, wenn man in die Lösung des Ketons in trockenem Äther trocknes HCl-Gas bis zur Sättigung einleitet. Die Autoren beschreiben ferner andere Doppelsalze, ein Perbromid und Perjodid. Das Phenyl-phenopyronium ist als Stammkörper der Blütenfarbstoffe von besonderem Interesse.

Salze des 2,3-Diphenyl-pheno-pyroniums

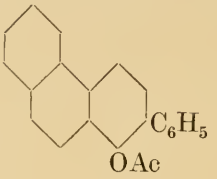


entstehen aus Desoxybenzoin und Salicylaldehyd. Das Eisendoppelsalz $C_{21}H_{15}OCl + FeCl_3$ krystallisiert in langen hellgelben Nadeln vom Schmp. 123—124°, die sehr luftbeständig sind. Wasser fällt aus seiner Eisessiglösung das Carbinol, farblose, bei 121—122° schmelzende Nädelchen, die sich in Salzsäure leicht unter Rückbildung des Chlorids auflösen. Die Base hat die

Formel  oder vielleicht  .

[1]) Tiemann und Kees, B. *18*, 1958 (1885).
[2]) H. Bablich und St. v. Kostanecki, B. *29*, 233 (1896).

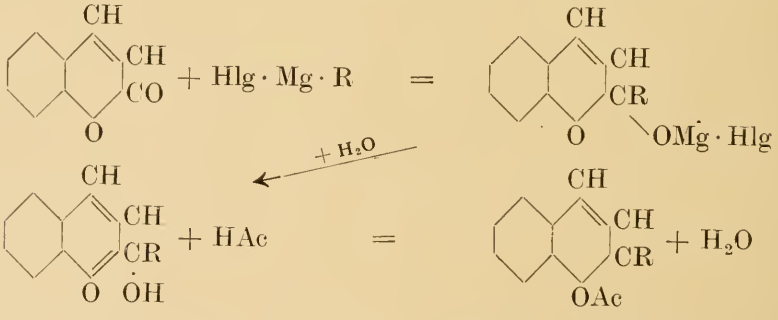
Salze des 2-Phenyl-naphthopyroniums.



Das Eisendoppelsalz erhält man mit 70% Ausbeute aus β-Naphtholaldehyd, Acetophenon und Salzsäure nach dem Aufkochen der alkoholischen Lösung unter Zusatz von $FeCl_3$. Feine dunkelgelbe Nädelchen vom Fp. 187,5, deren Acetonlösung mit Wasser das farblose Carbinol ausscheidet.

Außer den vorstehend beschriebenen haben Decker und Fellenberg mit Hilfe desselben synthetischen Verfahrens noch eine Anzahl weiterer hierher gehöriger Salze erhalten, wie z. B. die Salze des 2,3-Diphenyl-naphthopyroniums aus Desoxybenzoin und β-Naphtholaldehyd, des 2-Phenyl-7-oxypyroniums aus Resorcylaldehyd und Acetophenon, des 2-Methyl-, 2 Äthyl-, 2.3-Dimethyl-, 2-Isopropyl-, 2-Äthyl-3-methyl-, 2-propyl-3-Äthyl usw. pyroniums aus Salicylaldehyd und den entsprechenden Homologen des Acetons. Endlich haben Perkin, Robinson und Turner[1]) aus Salicylaldehyd bzw. Resorcylaldehyd und Hydrindon und anderen Ketonen ebenfalls eine Anzahl Phenopyroniumderivate gewonnen.

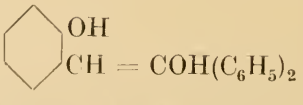
b) Durch Einwirkung von Grignardschen Lösungen, Alkyl oder Arylmagnesiumhalogeniden auf ringförmige Ketonoxyde entstehen die Carbinole, die durch Säuren in Pyroniumsalze verwandelt werden.



Durch Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Cumarin, Xanthon, Pheno-Cumarin (Biphenylmethyloid) und deren Derivate wurden so eine Anzahl einfacher und komplizierter Pyronium-, Pheno- und Diphenopyroniumsalze gewonnen.

Die Priorität des Studiums der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Lactone und im besonderen auf Cumarin kommt J. Houben[2]) zu.

Derselbe hat allerdings (l. c.) die von ihm zuerst beobachtete Salzbildung des Einwirkungsproduktes von Phenylmagnesiumbromid auf Cumarin, welchem er die Formel



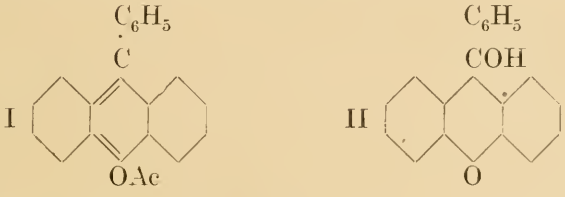
[1]) Perkin, Robinson und Turner, Soc. *93*, 1086 (1908).
[2]) J. Houben, B. *37*, 489 (1904).

erteilt und als Diphenyl-o-cumaralkohol auffaßt, zunächst nicht als Oxoniumsalz-Bildung, sondern als Halochromie im Sinne v. Baeyers angesehen. Er stellte sie in Parallele mit den Carbonium-Salzen des Triphenylcarbinols.

Die von diesem Autor mitgeteilten Resultate weichen auch sonst nicht unbedeutend von den von Decker erhaltenen ab, so daß es sehr zu begrüßen ist, daß beide Forscher übereingekommen sind, die verschiedenen Produkte gemeinsam zu studieren, um ihre gegenseitigen Beziehungen aufzuklären[1]).

Wie mir Herr Prof. Houben außerdem brieflich mitteilt, ist er seinerseits dann später und unabhängig von Herrn Decker zu der Auffassung der von ihm erhaltenen Salze als Oxoniumverbindungen gelangt, bevor letzterer seine Versuche mitgeteilt hatte.

Salze des 9-Phenyl-xanthoniums[2]).



Xanthon, in heißem Benzol gelöst, wurde in einen Überschuß von ätherischem Phenylmagnesiumbromid eingetragen, 1 Stunde gekocht, bis auf die Hälfte des Volumens abdestilliert und mit rauchender Salzsäure mehrere Male ausgeschüttelt, bis die zuerst orangefarbenen Auszüge nur noch wenig gefärbt waren. Aus der sauren Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Lauge bis zur schwachsauren Reaktion das Phenyl-xanthanol (Formel II), die Pseudobase der Salze (Formel I), in Gestalt eines weißen krystallinischen Niederschlages aus. Die Ausbeute ist 93% des angewandten Xanthons.

Versetzt man die Eisessiglösung des Carbinols mit etwas Salpetersäure, so krystallisiert leicht ein Nitrat in glänzenden orangegelben Nadelbüscheln.

Das Chloroferrat $C_{19}H_{13}OCl + FeCl_3$ bildet glänzende rotbraune, bei 174° schmelzende Krystallschuppen, das Chloromercuriat $C_{19}H_{13}OCl + HgCl_2$ große rote, bei 230° schmelzende Prismen. Ferner beschreiben die Autoren noch das Chloraurat, Perjodid, Perbromid und einige andere Doppelsalze. Salze des 9-Methyl-, Benzyl-, Tolyl-Xanthoniums, sowie zwei isomere Methoxy-9-Phenyl-xanthonium-Salzreihen sind ebenfalls von Decker, v. Fellenberg und Dinner[3]) beschrieben worden.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cumarin liefert die bereits beschriebenen Salze des Phenyl-Pheno-pyroniums (siehe weiter vorn), mit Umbelliferon (7-Oxycumarin) entstehen die ebenfalls erwähnten Salze des 7-Oxy-2-Phenyl-phenopyroniums[4]).

c) Behandelt man das Fluoran oder dessen Homologe und sonstige

---

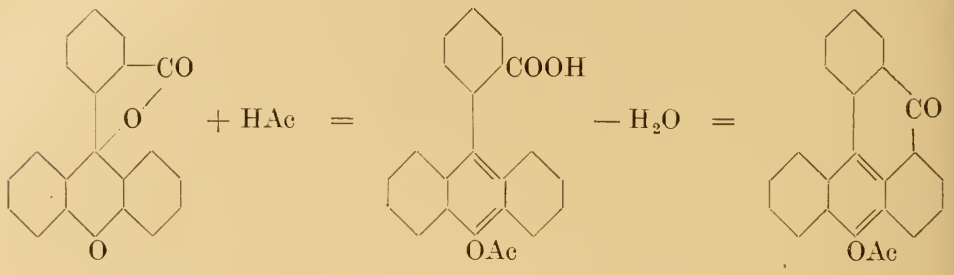
[1]) H. Decker, A. *356*, 306 (1907), sowie nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn Prof. Houben an den Verfasser.

[2]) Bünzly und Decker, B. *37*, 2931 (1904).

[3]) Decker, A. *356*, 307 (1907). Decker, B. *38*, 2493 (1905); Decker und Hock, B. *37*, 1564 (1904).

[4]) Decker und v. Fellenberg, A. *364*, 36 u. f. (1909).

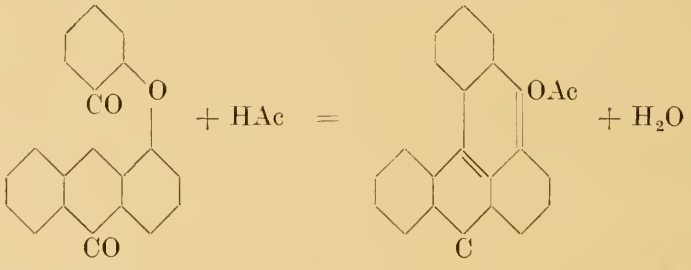
Derivate mit konzentrierter Schwefelsäure, so entstehen zunächst die Sulfate der Phenylxanthoniumcarbonsäure[1]) entpsrechend folgender Gleichung



Diese Sulfate werden unter dem Einfluß höherer Temperatur in schwefelsaurer Lösung, oder schon bei 30—40 bei Gegenwart von rauchender Säure unter Wasserabspaltung und Bildung eines Anthracenringes in die Sulfate des Coeroxoniums (Coeroniums) umgewandelt[2]).

d) Auch vom Anthrachinon ausgehend können die gleichen Coeroniumsalze erhalten werden.

Der Phenyläther des 1-Oxyanthrachinons[3]) liefert so unter der Einwirkung konz. H_2SO_4 bei höherer Temperatur entsprechend der Gleichung



das Coeroniumsulfat.

Die lange bekannte Entstehung des Coerüleins aus dem Gallein ist ein Beispiel zur obigen Synthese C. Zur Darstellung der Coeroniumsalze aus Fluoran verfahren Decker und Ferrario wie folgt:

Darstellung von Coeroniumsalzen aus Fluoran. 1 Teil Fluoran wird in 1 Teil konzentrierter reiner Schwefelsäure gelöst und 1 Teil Schwefelsäure von 60% Anhydritgehalt zugesetzt. Die Temperatur soll nicht über 40° steigen; die Lösung färbt sich sofort himbeerrot und nach 10—15 Minuten ist die Reaktion vollendet. Man verdünnt hierauf mit gewöhnlicher Schwefelsäure und gießt auf so viel Eis, daß eine 15—25%ige Säure entsteht. Falls sich Coeroniumsulfat krystallinisch abscheidet, bringt man es durch Zusatz von 10%iger H_2SO_4 wieder in Lösung und filtriert von eventuell ausgeschiedenem Fluoran. Aus der roten Lösung kann man andere Salze oder die Carbinolbase darstellen. Am besten fällt man letztere durch Zusatz von viel Wasser unter teilweisem Abstumpfen der Säure aus und löst in 18%iger Salzsäure.

Das Chlorid $C_{20}H_{11}O_2Cl$ bildet aus HCl-haltigem Eisessig rote Nadeln vom Schmp. 185°, das Eisendoppelsalz einen dunkelroten, schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag. Schmp. 233°. Das Bromid bildet rote Nädelchen, das Jodid unlösliche schwarze mikroskopische Kryställchen.

Die Lösungen der Salze sind zinnoberrot, nicht fluoreszierend und

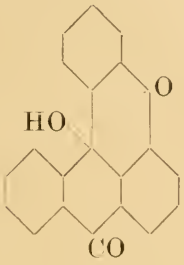
---

[1]) Decker, Ferrario, Laube und Würsch, A. *348*, 210 (1906).

[2]) Der Name ist vom Coerulein hergenommen, welches in diese Gruppe gehört.

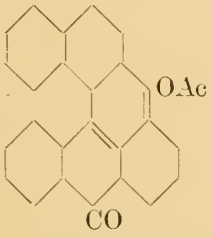
[3]) D. R. P. 158531, Bayer u. Co.

werden durch Wasser in Pseudobase und Säure zerlegt. Diese Pseudobase, welche folgender Konstitutionsformel entspricht



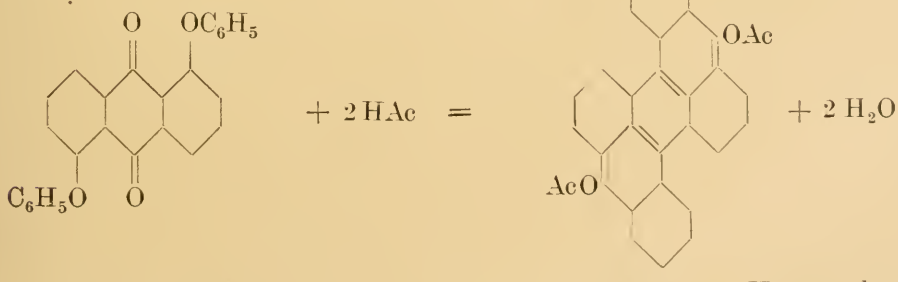
bildet stark lichtbrechende farblose Krystalle mit violettem Schimmer. Die Lösungen werden beim Erwärmen violett.

Zur Darstellung aus 1-Oxyanthrachinon-phenyläther kann man ihn mit 20 Teilen Schwefelsäure, enth. 65—70% H_2SO_4, während mehrerer Stunden rückfließend auf 160—180° erhitzen. Geht man vom β-Naphthyläther aus, so erhält man die violetten Pheno-coeronium-Salze.



Decker und Fellenberg[1]) haben ferner noch eine Anzahl Homologe, wie Mono- und Dimethylcoeronium-Salze beschrieben.

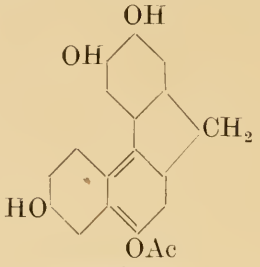
Verwendet man endlich an Stelle des Mono-oxy-anthrachinon-phenyläthers den Diphenyläther des Anthrarufins, so erhält man nach dem beschriebenen Kondensationsverfahren die dunkelgrünen Salze des Coerobioniums[2]).



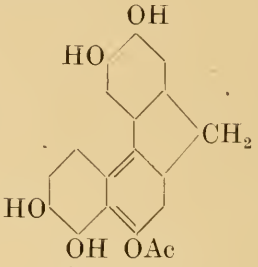
e) Salze des Isohaematceins und Isobrasileins. Hummel und A. G. Perkin[3]) haben die Beobachtung gemacht daß Haematein und Brasilein, Substanzen, die nach den neuesten Untersuchungen von v. Kostanecki und von Perkin als Derivate des Chromons resp. Flavons zu betrachten sind,

[1]) Decker und v. Fellenberg. A. *356*, 319 u. f. (1907).
[2]) l. c., S. 330.
[3]) Hummel und A. G. Perkin, B. *15*, 2337 (1882).

durch Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren, wie H_2SO_4, HCl und HBr in gut krystallisierte Salze verwandelt werden, denen als Basen Substanzen zugrunde liegen, die von ihnen als Isomere der Ausgangskörper betrachtet werden. Sie beschreiben Sulfate, Bromhydrate und Chlorhydrate. Die Natur dieser Verbindungen als Oxoniumsalze ist heute nicht mehr zweifelhaft. Wir geben nachstehend ihre von Decker[1]) vorgeschlagenen, durch Willstätter nur unwesentlich modifizierten Konstitutionsformeln.

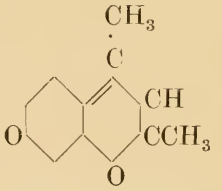


Iso-Brasileïnsalz

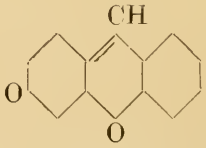


Iso-haemateïnsalz

f) Im Anschluß an die vorstehend mitgeteilten Hauptresultate der Arbeiten H. Deckers mögen hier kurz die älteren Untersuchungen Bülows und seiner Mitarbeiter[2]) über Hydroxylderivate des Phenopyroniums Platz finden. Diese Forscher fanden, daß sich ein- und mehrwertige Phenole mit 1,3-Diketonen und 1,3-Aldehydoketonen unter Austritt von Wasser zu farbigen basischen Körpern kondensieren, die sie als Anhydrobenzopyranole auffassen. Wie Decker und v. Fellenberg bemerken, haben die Entdecker den Mechanismus der Abspaltung des zweiten Wassermoleküls nicht richtig interpretiert. Die Substanzen enthalten keine Methylengruppe, sondern sind parachinoide Anhydride von 7-Oxy-pyronium-Basen und als solche ganz analog dem Fluoron[3]) konstituiert,

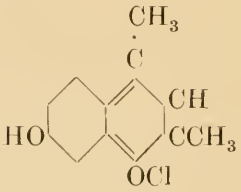


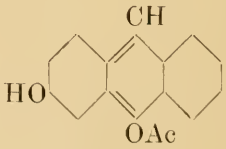
Dimethyl-Phenopyranon
(Anhydrobenzo-pyranol)



Fluoron-Diphenopyranon

während ihre Salze wahre Carboxoniumsalze sind.

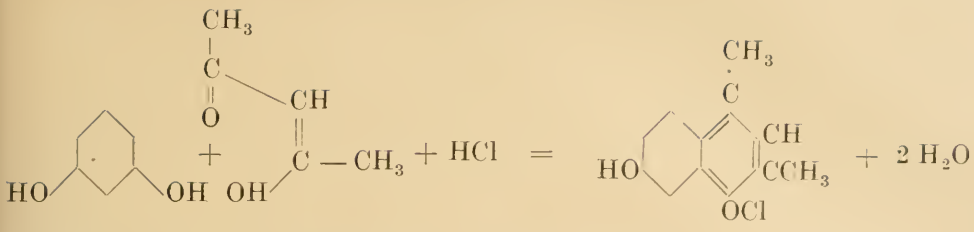




Die Synthese aus Resorcin und Acetylaceton verläuft beispielsweise wie folgt:

---

[1]) Decker und v. Fellenberg, A. *364*, 40 (1909).
[2]) Bülow, B. *34*, 1189, 1782, 2368, 3889, 3916 (1901).
[3]) Siehe weiter hinten die Resultate Kehrmanns und seine Mitarbeiter.



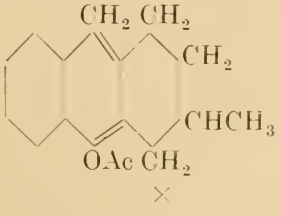
indem das Keton in seiner halben Enolform reagiert.

Bülow und Mitarbeiter[1]) haben so eine große Anzahl Derivate aus Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Oxyhydrochinon einerseits und Acetylaceton, Methylacetylaceton, Äthylacetylaceton, Benzoylaceton, Dimethoxy und Diäthoxybenzoylaceton, Trimethoxy-benzoylaceton, Phthalylbenzoylaceton, Phthalylacetylaceton. Dibenzoylmethan, Benzoylacetaldehyd, Phenylacetylacetophenon und Benzoylbrenztraubensäure dargestellt. Die Synthese verläuft meistens in der Weise, daß in die Eisessiglösung der Komponenten HCl-Gas eingeleitet wird, wobei das Chlorid des Farbstoffes auskrystallisiert. Die Salze sind gelb bis rot, die Basen orange bis blau gefärbt.

Übrigens haben Bülow und Rieß (B. *36*, 2294 u. 3607) die parachinoide Konstitution einiger ihrer Basen richtig gedeutet, halten aber trotzdem im allgemeinen an ihrer Idee der Methylengruppe fest. Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, daß viele der Basen auch in der Form farbloser Carbinole existenzfähig sind, ähnlich wie das bei manchen Fluoronderivaten der Fall ist.

g) Die Beobachtungen von Borsche[2]) über Phenopyroniumverbindungen bauen sich auf Deckers Forschungsresultaten auf.

Dieser Forscher stellte mit Hilfe der von Decker und von Bülow gefundenen synthetischen Verfahren einseitig tetrahydrierte Xanthoniumsalze dar, und fand unter anderem die interessante Tatsache, daß das dem Oxoniumsauerstoff benachbarte Methylen des hydrierten Kerns in ganz ähnlicher Weise aktiviert wird, wie in den entsprechend gebauten N-Verbindungen oder auch wie in den Ketonen. Der Oxoniumsauerstoff verhält sich also auch hier einerseits wie Azoniumstickstoff, andererseits wie der Sauerstoff der Carbonylgruppe. In allen drei Fällen wird die „Reaktivität" der benachbarten Methylengruppe durch den ungesättigten Charakter des Nachbarn erhöht. In der folgenden Formel des Tetrahydroxanthoniumchlorids aus Salicylaldehyd und Methylhexanon ist es das mit × bezeichnete Methylen, welches ein bewegliches Wasserstoffatom enthält.

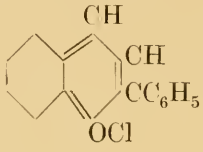


[1]) C. Bülow und Mitarbeiter. B. *35*, 1519, 1799 (1902); B. *36*, 190, 730, 1941, 2292, 3607 (1903); B. *37*, 354, 577, 1964, 2198, 4528 (1904); B. *38*, 214, 850, 2027, 2275 (1905).

[2]) W. Borsche. A. *393*, 29 (1912); *411*, 38 (1916).

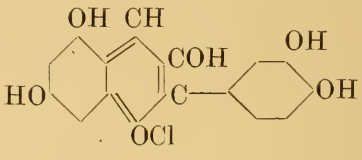
h) Im Anschluß an die in den letzten Abschnitten beschriebenen Synthesen von Phenopyroniumsalzen mögen hier ganz kurz zusammenfassend die Hauptresultate der Arbeiten Willstätters und seiner Schüler[1]) über Blütenfarbstoffe besprochen werden.

Dieser Forscher hat in einer Reihe gründlicher Experimentalarbeiten die roten, violetten und blauen Farbstoffe der Blüten- und Beerenarten, die sog. Anthocyane, in reiner krystallisierter Form isoliert und gefunden, daß sie Glykoside einiger weniger Stammkörper oder deren Methyläther sind. Solche Stammkörper sind das Cyanidin, das Pelargonidin und das Delphinidin. Alle drei sind Oxy-Flavoniumbasen und ihre Salze entsprechen den folgenden Konstitutionsformeln II—IV.



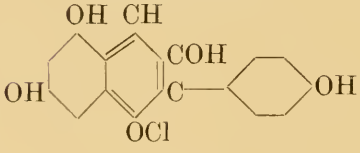
I

Phenyl-pheno-Pyronium
(Phenyl-Flavonium)



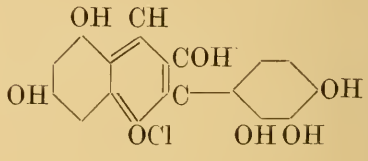
II

Cyanidin



III

Pelargonidin

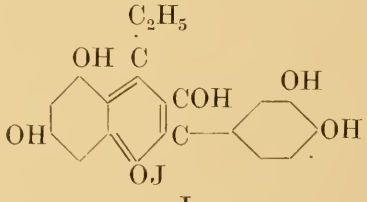


IV

Delphinidin

Sie leiten sich demnach von dem von Decker und v. Fellenberg[2]) synthetisch dargestellten Phenyl-phenopyronium ab (F. I).

Zu den gelben Pflanzenfarbstoffen der Flavongruppe stehen sie im Verhältnisse von Carbinol zu Keton und lassen sich wohl zum großen Teil durch geeignete vorsichtige Reduktion dieser erhalten. So ist Cyanidin durch Reduktion des Quercetins dargestellt worden[3]). Auch die Anwendung der Methode von Grignard auf Flavonfarbstoffe liefert naheverwandte Farbstoffe. So erhielten Watson und Sen[4]) durch Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Quercetinpentamethyläther und darauffolgendes Entmethylieren ein synthetisches Anthocyandin der Formel (I)



I

und Pelargonidin ist durch Einwirkung von Anisylmagnesiumbromid auf 3,5,7-Trimethoxy-Cumarin und Entmethylieren dargestellt worden[5]).

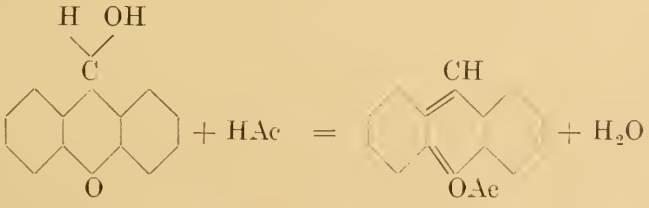
[1]) R. Willstätter und Mitarbeiter, A. *401*, 189 (1913); *408*, 1 (1915); *412*, 119 (1917). [2]) Decker und v. Fellenberg, A. *356*, 305 (1907).
[3]) R. Willstätter, S. Pr. 1914, 769.
[4]) Watson und Sen, Soc. *105*, 389 (1914).
[5]) Willstätter und Zechmeister, S. Pr. 1914, 886.

Wegen der Beispiele müssen wir im allgemeinen auf die Originalarbeiten verweisen. Es mögen hier nur einige typische Angaben folgen:

Darstellung von Pelargonin (Glukosid des Pelargonidins aus der hellroten Kornblume). Aus 30 g frischen Blüten bereitet man mit 250 ccm Eisessig einen Auszug, der mit methylalkoholischer Salzsäure versetzt und mit dem 1½fachen Volum Äther gefällt wird. Die Ausscheidung löst man in 15 ccm 2%iger Salzsäure und erwärmt sie einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten krystallisieren 0,09 g reines Pelargoninchlorid in Büscheln roter Nadeln aus. Nach dem Kochen mit 20%iger HCl krystallisieren vierseitige Täfelchen von Pelargonidinchlorid.

Die tief braunroten Sorten der gefüllten Dahlie, welche unter den Namen J. H. Jackson, Harold, Matchleß, Night und Othello von Liebau u. Co. in Erfurt bezogen wurden, enthalten Cyanin und sind für die Gewinnung desselben das denkbar günstigste Material. Es fanden sich durchschnittlich darin nicht weniger als 19,4% der trockenen Blüte.

i) Die grundlegenden Beobachtungen über Carboxoniumsalze ververdanken wir nächst Hewitt in erster Linie A. Werner[1]) (vgl. die Einleitung zu diesem Kapitel). Es sollen daher nachstehend die Hauptresultate dieses Chemikers besprochen werden. Werner legte sich die Frage vor, ob die von Kehrmann in den Azoxoniumsalzen aufgefundene tertiäre, ungesättigte basische Oxoniumgruppe $\begin{matrix} \diagdown\!\!\diagdown O \diagup \\ \cdot \\ Ac \end{matrix}$ nur in stickstoffhaltigen Körpern auftreten könne, oder ob vielleicht auch stickstofffreie Substanzen dieselbe enthalten können, ob demnach beispielsweise der Ringstickstoff der Azoxoniumkörper durch die gleichwertige CH-Gruppe ohne wesentliche Änderung des Gesamtcharakters ersetzt werden könne. Zur Prüfung dieser Frage schien ihm das von R. Meyer und Saul[2]) durch Reduktion des Xanthons dargestellte Xanthydrol (Xanthanol) geeignet. In der Tat zeigte sich, daß diese Substanz sich wie eine Pseudobase verhält und durch Säuren in gelbe Salze verwandelt wird, die Werner, wie die Folge zeigte, mit Recht als „Carboxonium"-Salze formulierte.



Weitere Versuche ergaben dann bald, „daß Carboxoniumsalze in großer Zahl darstellbar sind und daß sie in der Farbstoffchemie eine wichtige, bis dahin völlig unbekannte Rolle spielen"[3]).

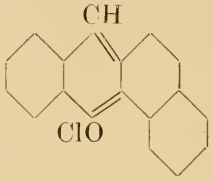
Durch Auflösen von Xanthanol in konzentrierter Salzsäure und Zusatz geeigneter Reagenzien stellte Werner eine Anzahl meist gelb gefärbter Salze und Doppelsalze dar, die zwar gut krystallisieren, indessen sehr leicht schon durch wenig Wasser hydrolysiert werden und daher nicht leicht rein zu erhalten sind. Beständigere Salze lieferte bereits das Pheno-α-naphthoxanthon. Das daraus durch Zinkstaub in alkoholisch alkalischer Lösung erhaltene

[1]) A. Werner, B. *34*, 3300 (1901).

[2]) R. Meyer und Saul, B. *26*, 1276 (1893).

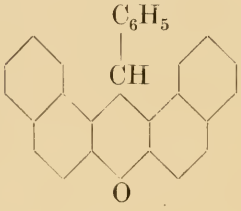
[3]) Zur Geschichte der Entdeckung der Carboxoniumsalze vgl. auch Kehrmann, B. *34*, 4170 (1901).

Xanthanol löst sich in Mineralsäuren mit intensiv braungelber Farbe auf. Die Salze werden am besten so dargestellt, daß man das Hydrol mit kaltem Eisessig überschichtet, durch Zusatz der Mineralsäure löst und der Lösung das fällende Reagens zusetzt. Das Eisenchlorid-Doppelsalz entspricht der Formel $C_{17}H_{11}OCl + FeCl_3$

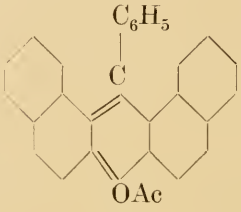


$+ FeCl_3$

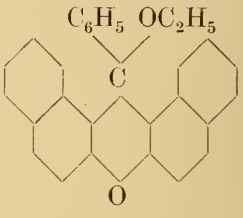
Viel beständiger werden die Carboxoniumsalze, wenn das Meso-Wasserstoffatom (das H-Atom der CH-Gruppe des mittleren Ringes) durch einen aromatischen Rest ersetzt wird. Aus dem Claisenschen[1]) Meso-Phenyl-dinaphthoxanthan (F. I) entstehen durch Oxydationsmittel die Salze des Phenyl-dinaphthoxanthoniums (F. II).



I



II



III

Zu einer kochenden, einige ccm konz. HCl enthaltenden eisessigsauren Lösung des Claisenschen Körpers setzt man in kleinen Portionen Braunstein zu.

Die Lösung wird intensiv gelb; sobald die Oxydation vollendet ist, filtriert man die heiße rotgelbe Eisessiglösung und setzt festes $FeCl_3$ zu. Das Filtrat erstarrt dann zu einem Krystallbrei, den man absaugt. Das so gewonnene rotgelbe Eisensalz, daß durch seine schöne Oberflächenfarbe auffällt, kann durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig in zentimeterlangen orangefarbenen Nadeln, die bei auffallendem Licht kantharidenglänzend erscheinen, erhalten werden. Es hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{17}OCl + FeCl_3$.

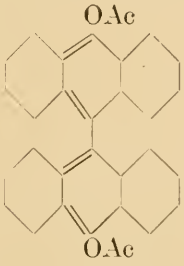
Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in wasserhaltigem Aceton. Die anfangs rotgelbe Farbe dieser Lösung verblaßt bald und bei genügender Konzentration scheidet sich bald das Anhydrid der Pseudobase in farblosen, bei 248° schmelzenden flachen Nädelchen aus. Aus seiner Eisessiglösung erhält man die Salze durch Zusatz der entsprechenden Reagenzien.

Das Perbromid $C_{27}H_{17}OBr_3$ ist sehr schwer löslich und bildet goldschillernde Blättchen. Durch Kochen der Salze mit viel absolutem Alkohol entsteht das Alkoholat der Pseudobase, welches aus Benzol in weißen, schiefabgeschnittenen breiten Prismen vom Schmp. 218—219° krystallisiert. Der Körper entspricht der vorstehenden Formel III.

Reduziert man Xanthon in Eisessiglösung mit Bromwasserstoff und Zinkstaub, so scheidet sich ein Brei intensiv braunroter Krystalle aus, welche aus dem Zinkbromiddoppelsalz des Dixanthoniums bestehen.

[1]) L. Claisen, A. 237, 265.

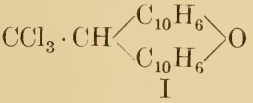
Salze derselben Base kann man auch aus dem Dixanthylen[1]) beispielsweise wie folgt erhalten. Man leitet in die auf 60—70° erwärmte Benzollösung salpetrige Dämpfe, wobei sich sofort ein hochroter Niederschlag ausscheidet, der hauptsächlich aus Dixanthoniumnitrat besteht. Durch Aufnehmen in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Eisenchlorid zum Filtrat erhält man das schön krystallisierte, starken Oberflächenglanz zeigende, in verdünnter HCl schwerlösliche Eisendoppelsalz. Gibt man zu dessen frisch bereiteter wässeriger Lösung etwas konzentrierte HNO_3, so krystallisieren sehr bald derbe, braune bläulich glänzende Krystalle des Nitrats aus, welches in Wasser schwer löslich, aus seiner Lösung durch Salpetersäure wieder ausgefällt wird. Diese Dixanthoxoniumsalze entsprechen der Formel



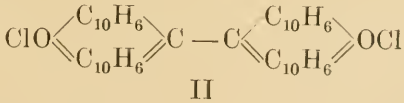
Es ist wahrscheinlich, daß hier auch einsäurige Salze existieren und daß diese eine andere Farbe besitzen, wie die zweisäurigen.

Außer den vorstehend beschriebenen hat Werner noch einige andere hierhergehörige, z. T. ziemlich komplizierte Derivate dargestellt[2]).

Oxydiert man z. B. das Chloral-β-dinaphthylenoxyd (I) in Eisessiglösung mit Braunstein und Salzsäure, so scheidet sich ein Oxoniumchlorid der F. II als braunrotes krystallinisches Salz aus.

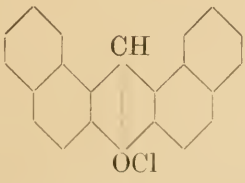


I



II

k) Wenn wir anschließend noch die Versuche von Fosse[3]) erwähnen, so geschieht es, weil dieser Forscher zwar schon kurz vor Werner Carboxoniumsalze beobachtet, diese jedoch erst einige Monate später, nach dem Erscheinen der Publikationen Hewitts und Werners als solche erkannt hat. Er formuliert das Einwirkungsprodukt von Chlor auf Dinaphthoxanthan, einem Vorschlage Hallers folgend, zum ersten Male in der Sitzung der Academie des Sciences vom 23. Dez. 1901 als Oxoniumchlorid und zwar folgendermaßen:



[1]) St. v. Kostanecki und Gurgenjanz, B. *28*, 2910 (1895).

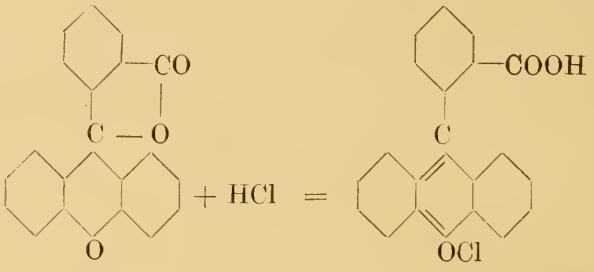
[2]) Werner, A. *322*, 346 (1902).

[3]) Fosse, C. r. *133*, 1218 (1901); *134*, 177 (1902); Ch. Z. *1901*, Nr. III, S. 31; *1902*, Nr. 11, S. 117.

Er beschreibt ferner ein Chloroplatinat, ein Tribromid und Trijodid.

l) Der Anteil J. T. Hewitts an der Entdeckung der Carboxoniumsalze ist weiter vorn bereits gewürdigt worden. Er hat hauptsächlich Derivate des Fluorans untersucht und beschreibt gemeinsam mit Turner ein krystallisiertes Picrat des Xanthanols[1]), sowie mit Tervet[2]) ein Sulfat und ein Nitrat des Fluorans. Vom Dimethylfluoran stellte er ein Nitrat, ein Monosulfat und ein Disulfat, vom Fluorescein ein Chlorhydrat, ein Mono- und ein Disulfat dar. Auch die Oxydation des Claisenschen Meso-phenyldinaphthoxanthans zu Oxoniumsalzen hat er unabhängig von Werner studiert.

Die Salzbildung des Fluorans und seiner Derivate, welche bekanntlich Lactone sind, findet unter Aufspaltung des Lactonringes, Regenerierung der freien Carboxylgruppe und gleichzeitiger Umlagerung in die orthochinoide Oxoniumform statt. Sie läßt sich durch die folgende Gleichung wiedergeben.



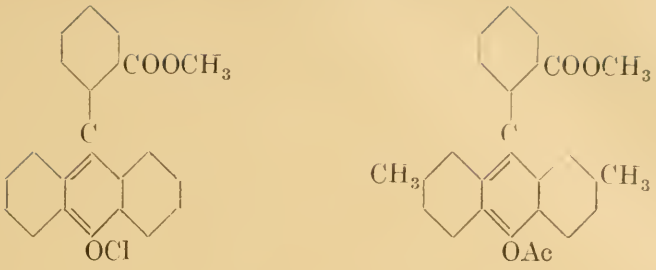
Salze des Fluoresceins und Orcinphthaleins waren schon früher von v. Baeyer[3]) und E. Fischer[4]), ein Chlorhydrat des lactoiden Fluoresceindiäthyläthers von Nietzki und Schröter[5]) beschrieben, jedoch nicht als Oxoniumsalze interpretiert worden.

m) Daß Werners und Hewitts Erklärung der Salzbildung des Fluorans, Fluoresceins und analoger Substanzen richtig ist, geht besonders überzeugend aus den Resultaten der Untersuchungen von Green und King[6]) hervor. Diese haben festgestellt, daß sich die Salze des Fluorans und seiner Homologen durch Alkohole, besonders Methylalkohol, bei Gegenwart von Mineralsäuren nach Art der Carbonsäuren esterifizieren lassen, ähnlich wie es schon seit längerer Zeit von den Rhodaminen und Fluorescëinen bekannt war.

Zinnchloriddoppelsalz des Oxoniumchlorids aus Fluoranmethylester. In eine Mischung von 3 g Fluoran, 60 ccm Methylalkohol und 39 g $SnCl_4$ (wasserfrei) wurde bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet, dann auf dem Sandbade erhitzt und wieder eingeleitet. Nach einigen Tagen schieden sich orangefarbene prismatische Krystalle eines Salzes aus, das nach dem Waschen mit starker Salzsäure und Trocknen die Zusammensetzung $(C_{19}H_{12}O \cdot COOCH_3 \cdot Cl)_2 + SnCl_4$ hatte. Das ihm zugrunde liegende Chlorid hat die Konstitution I.

---

[1]) Hewitt und Turner, B. *34*, 3822 (1901).
[2]) Hewitt und Tervet, Soc. *81*, 663 (1902).
[3]) A. v. Baeyer, A. *183*, 28. [4]) E. Fischer, l. c., S. 69.
[5]) Nietzki und Schröter, B. *28*, 477 (1895).
[6]) Green und King, B. *41*, 3434 (1908).

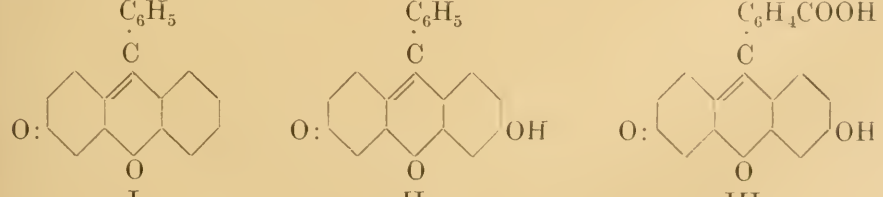


I II

Ganz analoge Salze wurden auch mit Äthylalkohol erhalten. So wie das einfachste Fluoran verhält sich das aus Phthalsäureanhydrid und Paracresol dargestellte 2,7-Dimethyl-Fluoran. Letzteres gibt mit einem Molekül $SnCl_4$ ein Salz der Formel $C_{21}H_{16}O \cdot COOCH_3Cl + SnCl_4$, das in schönen gelben glänzenden Blättchen krystallisiert. Andere Doppelsalze wurden mit Chlorzink erhalten. Die Salze des Dimethyl-Fluoranesters sind etwas wasserbeständiger als die niederen Homologen. Sie entsprechen der Formel II und sind im allgemeinen orangegelb gefärbt, wesentlich röter wie die einfachen Fluoranestersalze. Übrigens werden alle bisher beschriebenen Carboxoniumsalze mit sehr wenigen Ausnahmen schon durch wenig Wasser unter Ausscheidung der farblosen Carbinolbasen resp. Lactone (aus den Fluoranderivaten) hydrolytisch gespalten, so daß ihre wässerigen Lösungen sauer reagieren. Nur das Perchlorat des Methoxy-dimethyl-pyroniums reagiert nach v. Baeyer und Piccard in wässeriger Lösung neutral auf Lackmus.

n) Von einer anderen Seite her ist Kehrmann dem Problem der Carboxoniumsalze näher gekommen. Für den Entdecker der tertiären Oxoniumverbindungen lag der Gedanke, daß die Farbstoffe der Pyronin- und Fluoresceingruppe mit vierwertigem Sauerstoff formuliert werden könnten, wohl außerordentlich nahe, und er hatte in der Tat von dieser Voraussetzung ausgehend etwa 1 Jahr vor dem Erscheinen der Wernerschen Veröffentlichung Versuche in dieser Richtung begonnen[1]). Die Fortführung derselben mußte indessen infolge veränderter Lebensstellung einige Jahre hinausgeschoben werden. Sie konnten erst im Jahre 1908 in vollem Umfange wieder aufgenommen werden, nachdem gemeinsam mit Duttenhöfer im Jahre 1906 die tertiären Oxoniumsalze des Dimethyl-Pyroniummethyläthers erhalten worden waren.

Kehrmann und Dengler[2]) zeigten, daß das von Doebner durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin dargestellte Resorcinbenzein ein Hydroxylderivat des von ihnen enthaltenen Phenylfluorons ist. F. I und II und ferner, daß Fluorescein als eine Carbonsäure des Resorcinbenzeins aufgefaßt werden muß (F. III).



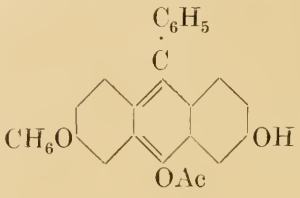
I II III

Phenylfluoron Resorcinbenzeïn Fluoresceïn

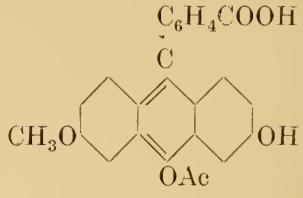
[1]) Kehrmann, Vgl. B. *34*, 4171 (1901).

[2]) Kehrmann und Dengler, B. *41*, 3440 (1908).

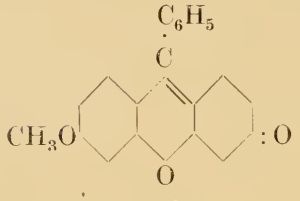
Erhitzt man die beiden letztgenannten Substanzen gelöst in Nitrobenzol mit Dimethylsulfat, so entstehen die methylschwefelsauren Salze des Oxymethoxyl-phenyl-xanthoniums resp. von dessen Carbonsäure (F. IV und V).



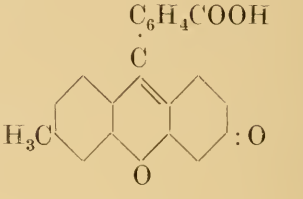
IV



V



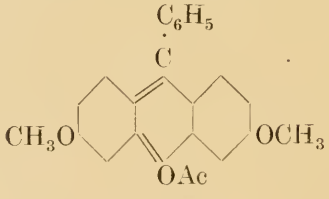
VI



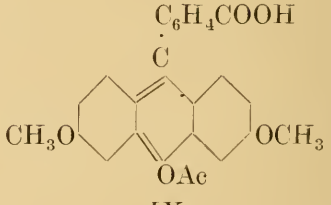
VII

welche durch Zersetzung mit viel Wasser Methoxy-Phenyl-Fluoron und dessen Carbonsäure (F. VI und VII) liefern[1]).

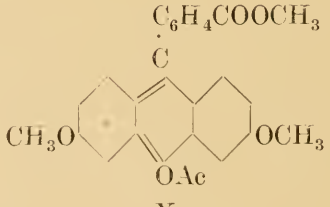
Diese addieren unter den gleichen Bedingungen von neuem Dimethylsulfat unter Bildung der Oxoniumsalze des Dimethoxy-phenylxanthoniums, resp. dessen Carbonsäure (F. VIII uhd IX).



VIII



IX



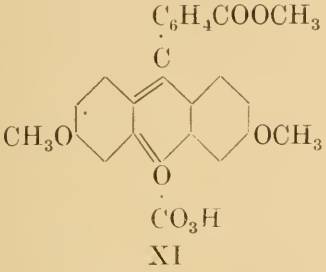
X

Letztere endlich lassen sich nach dem Verfahren von Green und King esterifizieren und gehen in Salze der Formel X über.

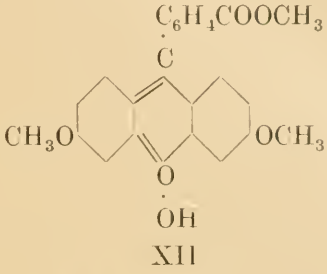
Die Eigenschaften der Verbindungen VIII und X sind nun sehr bemerkenswert, wenn man sie mit denjenigen der methoxylfreien Stammkörper vergleicht. Die Salze der Formel VIII lösen sich in Wasser bei Gegenwart von ganz wenig freier Säure ohne Hydrolyse zu bitter schmeckenden Lösungen, und die Salze der Formel X werden durch Wasser überhaupt nicht

[1]) Kehrmann. B. *42*, 870 (1909).

nennenswert hydrolysiert. Es sind Neutralsalze ähnlich wie die Acridiniumsalze. Versetzt man die wässerige Lösung von X mit einer konzentrierten kalten Lösung von Kaliumbicarbonat, so krystallisiert ein wasserlösliches Bicarbonat der Formel XI, und schüttelt man die Lösung des Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man eine alkalisch reagierende, verdünnte wässerige Lösung der freien Base (F. XII).



XI

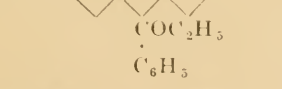


XII

Darstellung von Salzen des 3,6-Dimethoxy-phenylxanthoniums. Die 150° warme Lösung von 10 g Methoxy-Phenyl-Fluoron in 50 ccm Nitrobenzol wurde mit 5 g Dimethylsulfat vermischt. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und die filtrierte goldgelbe wässerige Lösung mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung gefällt. Das ausgeschiedene Carbinol wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol in den bei 112° schmelzenden, farblose Krystalle bildenden Methyläther verwandelt, welcher durch kurzes Erwärmen mit methylalkoholischer Salzsäure in das 3,6-Dimethoxy-phenylxanthoniumchlorid überging. Dieses krystallisierte nach dem Abdestillieren des meisten Alkohols in blau reflektierenden flachen Prismen oder Blättern von rein gelber Farbe, welche in kaltem Wasser spielend leicht mit gelber Farbe und hellgrüner Fluoreszenz löslich sind. So dargestelltes Chlorid enthält noch 1 Molekül lose gebundene Salzsäure. Das einsäurige Salz wird daraus erhalten, wenn man das saure Chlorid wiederholt mit kalt gesättigter Kochsalzlösung abwechselnd anschlemmt und absaugt, bis die gebildeten hell orangegelben Krystalle sich nicht weiter verändern.

Das Chloroplatinat $(C_{21}H_{17}O_3Cl)_2 + PtCl_4$ bildet, aus der wässerigen Chloridlösung gefällt, ein schweres, sandiges, organgegelbes Krystallpulver. Nitrat und Bromid sind leichtlöslich. Jodid und Bichromat in Wasser schwerlöslich.

Das Äthylat der Pseudobase bildet dicke farblose, bei 158° schmelzende Prismen.



Darstellung von Salzen des 3,6-Dimethoxy-phenylxanthoniumcarbonsäureesters. 10 g lactoider Dimethyläther des Fluoresceins werden in 100 ccm Methylalkohol suspendiert, mit 10 ccm rauchender Salzsäure versetzt und 6—8 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols krystallisiert das Chlorid des Esters größtenteils aus. Man vermischt den Rückstand mit 200 ccm Wasser, salzt das Filtrat mit festem Kochsalz aus, löst den Niederschlag in kaltem Wasser und schüttelt diese Lösung so oft wiederholt mit je 50 ccm Äther aus, bis dieser farblos bleibt und auch nach dem Ausschütteln mit Salzsäure an diese nichts mehr abgibt. Dann salzt man nochmals mit Kochsalz aus, wäscht mit wenig Wasser und dann mit verdünnter HCl, trocknet auf dem Tonteller an der Luft, löst in ganz wenig kaltem Methylalkohol, worin das Salz zerfließt und fällt mit Äther, den man in Anteilen zusetzt, das reine Chlorid in zitronengelben, blauschimmernden großen Krystallblättern fast völlig aus. Man saugt ab, wäscht mit Äther und trocknet an der Luft. Das Salz läßt sich bei 100° ohne Verlust von Chlormethyl kurze Zeit trocknen.

Die Messung der Leitfähigkeit der wässerigen Lösung ergab folgende Zahlen:

v =	64	128	256	512	1024
λ =	148,7	154,7	159,7	165,1	170,0

Die Messung der Abnahme der Leitfähigkeit der $\frac{1}{100}$ normalen Lösung nach Zusatz von 1 Äquivalent $\frac{1}{100}$ normaler NaOH ergab:

t[1]) =	0	1	2	3	4	5	7	9	12	20	30	40
λ =	147	133	121	111	99,9	93,2	89,4	85,4	80,7	79.	78	

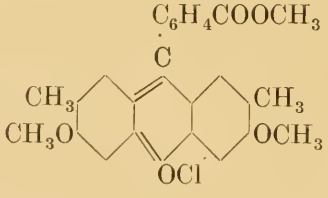
Nach diesen Zahlen ist in der Tat in der Lösung das Salz in Ionen gespalten. Nach Zusatz von 1 Äquivalent NaOH verbindet sich das OH-Ion mit dem Oxoniumion zu einer nicht dissoziierten Form der Base in zeitlich meßbarem Verlauf.

Das Chlorid löst sich in kaltem Wasser, in Alkohol und Holzgeist leicht zu einer völlig klaren, rein gelben Lösung, welche besonders in verdünntem Zustande stark grün fluoresziert und deutlich bitter schmeckt. In Äther, Benzol, Ligroin ist das Salz völlig unlöslich.

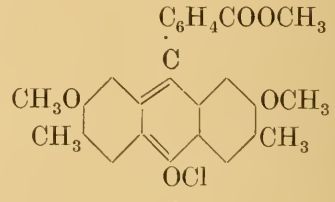
Die Autoren beschreiben ferner noch das Bichromat, Jodid, Nitrat und Chloroplatinat.

Das Bicarbonat[2]) ist durch Aussalzen einer bei 0° gesättigten wässerigen Lösung des Chlorids mit festem gepulvertem Kaliumbicarbonat erhalten worden. Es bildet hellgelbe, in kaltem Wasser leicht lösliche alkalisch reagierende Blättchen.

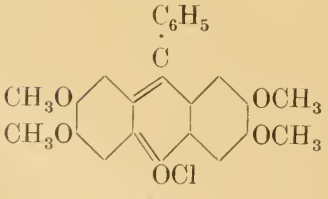
Noch beständigere Carboxoniumsalze sind von Kehrmann und Bohn[3]) beschrieben worden. Die folgenden Chloride sind sämtlich in Wasser ohne Hydrolyse löslich, die entsprechenden Carbonate sind ebenfalls ziemlich beständig, wasserlöslich und krystallisierbar. Ja es gelang sogar in einigen Fällen wässerige Lösungen der freien Basen darzustellen; sie haben dieselbe Farbe wie die Salze, reagieren alkalisch auf Lackmus, lassen sich jedoch nicht in fester Form isolieren.



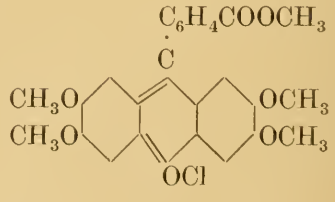
I



II



III



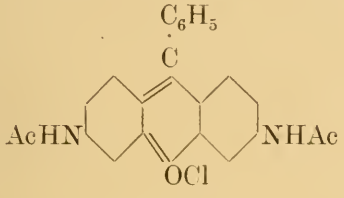
IV

[1]) t = Zeit in Minuten. [2]) Kehrmann und Bohn, B. *47*, 82 (1914).
[3]) Kehrmann und Bohn, B. *47*, 82, 3052 (1914).

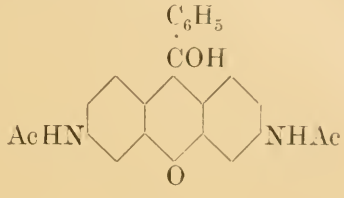
Nr. I ist aus Kresorcinphthalein[1]), Nr. II aus Toluhydrochinonphthalein[2]), Nr. III aus Oxyhydrochinonbenzein[3]) und Nr. IV aus Oxyhydrochinonphthalein[4]) dargestellt.

Die Beziehungen der Xanthoniumsalze zu den Farbstoffen der Pyronin-Rosamingruppe ergeben sich aus den folgenden, von Kehrmann und Dengler[5]) durchgeführten Versuchen.

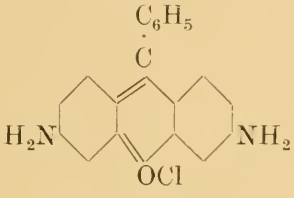
Durch Kondensation von Meta-acetamino-phenol mit Benzotrichlorid stellten sie Salze des Diacetamino-phenylxanthoniums her (F. I),



I

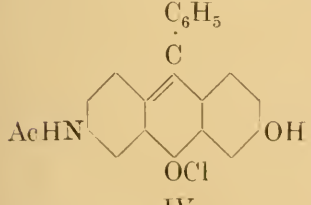


II

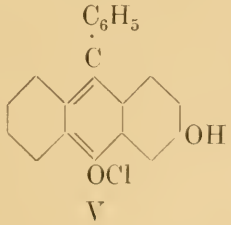


III

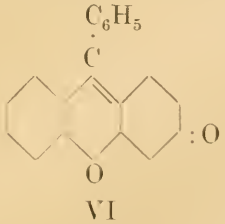
welche sich durch große Ähnlichkeit mit den Phenylxanthoniumsalzen von Bünzly und Decker[6]) auszeichnen. Sie sind orangegelb gefärbt, wasserlöslich und werden in geringem Maße schon durch Wasser, sehr vollständig aber durch schwache Alkalien in eine farblose Pseudobase (F. II) übergeführt. Durch Abspaltung des Acetyls erhält man daraus die Salze des einfachsten Rosamins (F. III), welches dadurch als Diaminophenylxanthonium charakterisiert ist. Gleichzeitig bilden sich neben Diacetyl-Rosamin, Salze des Oxy-Acetaminophenylxanthoniums (IV). In diesen konnte die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt werden, wobei Salze desselben Oxyphenylxanthoniums resultierten (V), welches auch von Decker und v. Fellenberg[7]) durch Umsetzung von Methoxyxanthon mit Phenylmagnesiumbromid und Entmethylieren erhalten worden ist. Macht man aus den Salzen des letzteren die Base frei, so verwandelt sie sich in ein parachinoides Anhydrid, das Phenylfluoron (F. VI).



IV



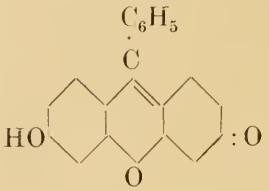
V



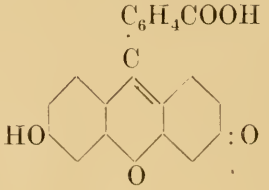
VI

[1]) A. *215*, 83. [2]) Kehrmann, A. *372*, 334 (1910).
[3]) Liebermann und S. Lindenbaum, B. *37*, 1171 (1904).
[4]) J. Thiele und C. Jäger, B. *34*, 2617 (1901).
[5]) Kehrmann und Dengler, B. *41*, 3440 (1908; A. *372*, 287 (1910).
[6]) Bünzly und Decker, B. *37*, 2931 (1904).
[7]) Decker und v. Fellenberg, B. *42*, 578 (1909).

Durch Verseifen der Acetaminogruppe, Diazotieren und Verkochen werden aus Acetaminooxy-phenylxanthonium die Salze eines Dioxyphenylxanthoniums erhalten, die sich als identisch mit den Salzen des von Doebner dargestellten sog. Resorcinbenzeins[1]) ergaben. Letzteres wird hierdurch als Oxy-Phenyl-Fluoron (F. I) erkannt,



I



II

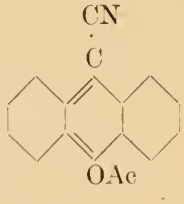
als dessen Carbonsäure das Fluorescein[2]) erscheint (F. II). Was die Darstellung von Phenorosamin und Phenylfluoron betrifft, so muß auf die beiden Mitteilungen, B. *41*, 3442 (1908) und A. *372*, 316 (1910) verwiesen werden, da sich die dazu nötigen Operationen nicht gut in gekürzter Form wiedergeben lassen.

Phencyoxoniumsalze.

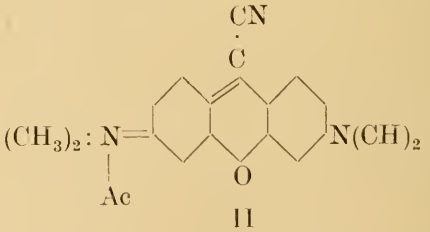
Mit diesem Namen haben Kehrmann und Sandoz[3]) das einstweilen noch hypothetische Chromogen (F. I) einer interessanten, von Ehrlich und Benda[4]) entdeckten Klasse von Farbstoffen belegt, die durch Einwirkung von Cyankalium auf Pyronine erhalten wurden.

Sie schließen sich den Xanthoniumsalzen an, unterscheiden sich jedoch von ihnen durch Ersatz des am Fundamentalkohlenstoff gebundenen H-Atoms durch die Cyangruppe.

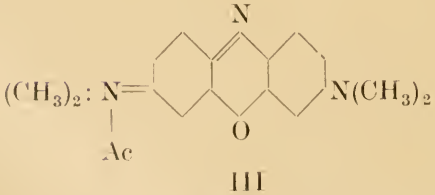
Die bisher bekannten, wenig zahlreichen Repräsentanten der Reihe haben als einsäurige Salze mit den parachinoiden Salzen der Azoxinfarbstoffe große Ähnlichkeit (F. II und III), während sie als höchstsäurige Salze wahrscheinlich orthochinoid sind, also von vorstehendem Chromogen abzuleiten sind (F. IV).



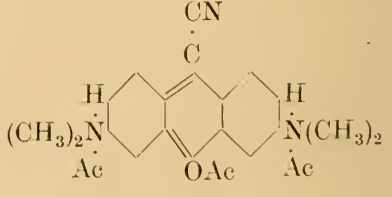
I



II



III



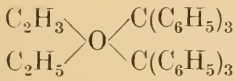
IV

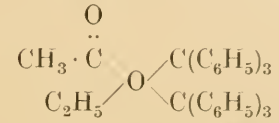
[1]) Doebner, A. 217, 231 (1878). [2]) Nietzki u. Schroeter, Ber. *28*, 50 (1895).
[3]) F. Kehrmann und Sandoz, B. *51*, 391 (1918).
[4]) Ehrlich und Benda, B. *46*, 1931 (1913).

Da aber die Beziehungen dieser Körperklasse zu den Oxoniumsalzen noch nicht genügend untersucht sind, kam hier nur der Vollständigkeit halber auf sie hingewiesen werden.

IV. Quartäre Oxoniumverbindungen.

Gomberg[1]) beobachtete, daß sich Triphenylmethyl mit Äthern und Estern der Fettreihe zu lockeren Additionsprodukten vereinigt, die er als Derivate des vierwertigen Sauerstoffs betrachtet. Er formuliert z. B. die Verbindungen mit gewöhnlichem Äther und mit Essigester folgendermaßen:





Derartige Verbindungen beschreibt er mit Diäthyl-, Methylpropyl-, Äthylpropyl-, Methylbenzyläther und mit verschiedenen Estern. Wenn Gombergs Annahme richtig ist, so liegen hier quartäre Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffs vor, in welchen dessen ganze Valenzenergie durch Kohlenstoffatome in erster Phase in Anspruch genommen ist.

Theorie der Oxonium-Salze.

I. Valenz-Formeln.

Es sind in erster Linie praktische Erwägungen[2]), welche mich veranlaßt haben, mich in den vorangegangenen Zeilen der älteren Valenz-Formeln zu bedienen. Von der Tatsache der Ionen-Bildung abgesehen, gestatten sie, sämtliche bisher bekannt gewordene Beziehungen der Oxoniumkörper ebenso befriedigend auszudrücken, wie die entsprechenden der Ammonium- und Sulfonium-Salze.

Andererseits ist es eine nicht mehr zu bezweifelnde Tatsache, daß zwischen den Derivaten des Sauerstoffs und denjenigen des Stickstoffs eine viel weitergehende Analogie herrscht, als man bis vor kurzem anzunehmen geneigt war.

Überall läßt sich nachweisen, daß sich O und NH, OH und NH_2, OH_2 und NH_3, OH_3X und NH_4X durchaus entsprechen. Sehr vielen bekannten Reaktionen der Stickstoffverbindungen entspricht eine analog verlaufende von Derivaten des Sauerstoffs. Es ist ganz unnötig, das hier im einzeln nachzuweisen. Wenn daher die Verbindung $N(CH_3)_4Cl$ existiert, so wird es auch Bedingungen geben, unter welchen der Körper $O(CH_3)_3Cl$ existenzfähig sein wird. (Besondere Bedingungen des Druckes und der Temperatur.)

Es hieße, den Tatsachen Gewalt antun, wenn man prinzipielle Unterschiede da konstruieren wollte, wo sich nur graduelle nachweisen lassen. Ich will dieses an dem denkbar einfachsten Beispiele zeigen, indem ich zwischen Chlorammonium und wässeriger Salzsäure einen Vergleich ziehe.

Chlorammonium ist im Gaszustand völlig, in wässeriger Lösung in sehr geringem Betrag in Ammoniak und Salzsäure gespalten.

Das entsprechende Chlorhydrat des Wassers, das Hydroxoniumchlorid

[1]) Gomberg, Am. Soc. *23*, 501 (1901); B. *34*, 2730 (1901); *35*, 1822, 2397 (1902).

[2]) Im Besonderen Gründe der Raumersparnis.

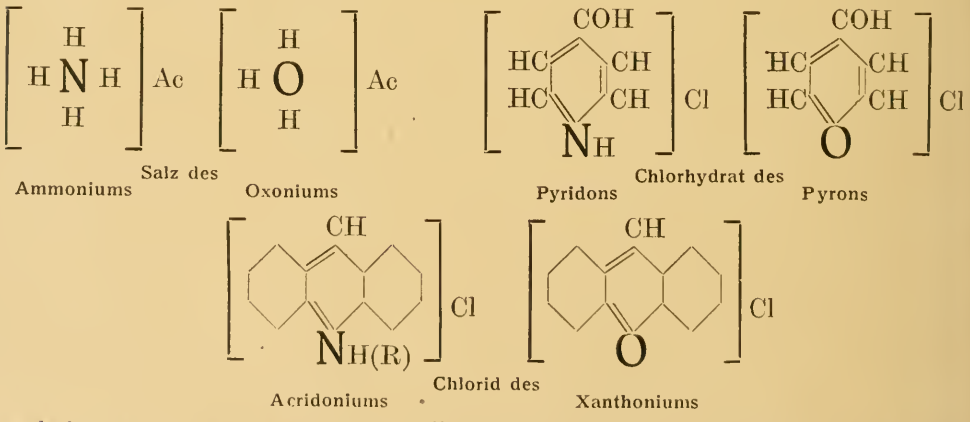
$Cl \cdot OH_3$ ist in der wässerigen Salzsäure enthalten. Diese verliert bekanntlich beim Eindampfen HCl-Gas erst von einer bestimmten Konzentration an, kann demnach keinesfalls als einfache Auflösung von HCl in Wasser angesehen werden. Verdünnte wässerige Chlorammoniumlösungen werden beim Eindampfen sauer, weil in ihnen ein Gleichgewicht vorhanden ist, bedingt durch die Verteilung einer flüchtigen Säure auf zwei flüssige Basen von sehr verschiedener Stärke. Diese Basen sind nichts anderes als NH_3 einerseits und H_2O andererseits, resp. deren Hydrate.

Chemisch reines Wasser und trockenes flüssiges HCl leiten den elektrischen Strom in kaum merklichen Grade, vielleicht überhaupt nicht; die Leitfähigkeit des säurehaltigen Wassers ist durch die Gegenwart von Hydroxoniumsalzen verursacht. Nachdem man weiß, daß OH — COOH keine ganz schwache Säure ist und krystallisierte organische Oxoniumbicarbonate kennt, kann es nicht Wunder nehmen, daß sich wässerige CO_2 dem elektrischen Strom gegenüber wie ein Salz verhält. Die Hydrolyse vieler Schwermetallsalze ist ihrer Zerlegung durch Ammoniak völlig analog, indem das Wasser einesteils als schwache Base, andererseits durch seine Masse wirkt.

Auf der anderen Seite ist kein Grund vorhanden, daß Salze starker Basen, wie z. B. der Alkalien, auch solche mit schwacher Säure, durch Wasser weitgehend hydrolysiert werden.

II. Koordinations-Formeln[1]).

Nach Feststellung der Tatsache der durchgreifenden Analogie der Oxonium- und Ammoniumsalze ergeben sich die Koordinations-Formeln der ersteren aus denen der letzteren durch einfachen Ersatz von NH resp. NR durch O. Man hat dann



Salz des Ammoniums — Salz des Oxoniums — Chlorhydrat des Pyridons — Chlorhydrat des Pyrons

Chlorid des Acridoniums — Chlorid des Xanthoniums

wobei mit Rücksicht auf bessere Übersichtlichkeit durch fetten Druck oder auf andere zweckentsprechende Weise angedeutet werden kann, welches Atom als koordinatives Zentrum funktioniert.

[1]) Alfred Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. IV. Auflage. Friedr. Vieweg & Sohn. Braunschweig. Piccard und Dardel. H. A. *4*, 406 (1921); Piccard, H. A. *5*, 72 (1922). Kehrmann, H. ch. A. *4*, 527 (1921); *5*, 69 (1922).

Aldehyd- und Keton-Gruppe

bearbeitet von

Prof. Dr. **Jul. Schmidt** in Stuttgart.

(Mit 1 Abbildung.)

Die zweiwertige Carbonylgruppe CO$\langle$ ist für die Aldehyde und Ketone charakteristisch. In den Aldehyden ist sie einerseits mit einem Kohlenwasserstoffrest, anderseits mit Wasserstoff, in den Ketonen hingegen mit zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden, wie das die Formeln

$$R - \overset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{C} - H \text{ Aldehyd,} \qquad R - \overset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{C} - R_1 \text{ Keton}$$

zum Ausdruck bringen.

In den **Polyaldehyden** sind mehrere Aldehydgruppen, in den **Polyketonen** (Di-, Triketonen) mehrere Carbonylgruppen, an denen kein Wasserstoff haftet, vorhanden:

$COH - COH$ Dialdehyd, Glyoxal
$CH_3 \cdot CO - CO \cdot CH_3$ Diketon, Diacetyl
$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ 2. 3. 4 Triketohexan.

Die **Ketene** enthalten gleichfalls die Carbonylgruppe. Sie leiten sich von der Muttersubstanz $CO = CH_2$ (Carbonylmethylen) durch Eintritt von Alkyl oder Aryl an Stelle von Wasserstoff ab:

$(C_6H_5)_2C = CO$ Diphenylketen.

Über die **Aldehyd-** bez. **Ketonalkohole,** zu welchen die Kohlehydrate gehören, vgl. den diesen gewidmeten Abschnitt.

A. Monoaldehyde und Monoketone.

In den Monoaldehyden und in den Monoketonen ist die Gruppe $-C\langle^{O}_{H}$ bez. CO$\langle$ nur einmal vorhanden.

1. Einführung.

1. *Die Aldehyde sind Oxydationsprodukte der primären, die Ketone solche der sekundären Alkohole. Z. B.*

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{H_3C\cdot CH_2\cdot OH} \xrightarrow{+O} \underset{\text{hypothetisches Zwischenprodukt}}{H_3C\cdot CH(OH)_2} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Acetaldehyd}}{H_3C\cdot CH:O}$$

$$\underset{\text{Isopropylalkohol}}{(H_3C)_2CH\cdot OH} \longrightarrow \underset{\text{hypothetisches Zwischenprodukt}}{(H_3C)_2C(OH)_2} \longrightarrow \underset{\text{Dimethylketon}}{(H_3C)_2CO}$$

Von dieser Bildungsweise stammt auch die Bezeichnung Aldehyd, welche durch Abkürzung gebildet ist aus Alkohol dehydrogenatus.

Darstellung von Acetaldehyd aus Äthylalkohol. Man erhitzt eine Mischung von 110 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Wasser so lange, bis die Flüssigkeit eben zu sieden beginnt, und läßt dann in dünnem Strahle eine Lösung von 200 g Natriumdichromat in 200 g Wasser, welche man mit 100 g Alkohol versetzt hat, zufließen. Ohne daß man während des Zufließens mit der Flamme weiter erhitzt, bleibt die Flüssigkeit infolge der bei der Reaktion auftretenden Wärme im Sieden, und es destilliert in die Vorlage der entstandene Aldehyd neben Alkohol, Wasser und Acetalen über. Da sich aus diesem Gemisch der Aldehyd durch fraktionierte Destillation nicht wohl abscheiden läßt, so isoliert man den Aldehyd in Gestalt von Aldehydammoniak und spaltet dann letzteren. Zur Gewinnung des Aldehydammoniaks leitet man in die ätherische Lösung des rohen Aldehyds unter Kühlung mit einer Eiskochsalzmischung so lange trockenes Ammoniakgas bis die Flüssigkeit intensiv danach riecht und filtriert nach etwa 1 Stunde das ausgeschiedene Aldehydammoniak ab. Ausbeute ca. 30 g. Um hieraus reinen Aldehyd zu gewinnen, werden 10 g Aldehydammoniak in 10 g Wasser gelöst, mit einer kalten Mischung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser versetzt und auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler erhitzt. Da der Aldehyd bei $+21^0$ siedet, ist es notwendig, die Vorlage mit einer Kältemischung gut zu kühlen. Vgl. Bd. II S. 20.

Außer auf diesem Wege der Oxydation erhält man die Aldehyde und Ketone noch nach zahlreichen Reaktionen, von denen wir die folgenden anführen.

2. *Durch trockene Destillation der Calcium- oder Bariumsalze der organischen Säuren entstehen Ketone. Das Erhitzen des Salzes einer einzigen Säure liefert ein Keton mit zwei gleichen Kohlenwasserstoffresten. Dagegen resultiert beim Erhitzen eines Gemisches der Salze zweier Säuren ein Keton mit zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffresten, wie nachfolgende Beispiele erkennen lassen:*

$$\underset{\text{Essigsaurer Kalk}}{(H_3C\cdot COO)_2Ca} = CaCO_3 + \underset{\text{Dimetylketon}}{H_3C\cdot CO\cdot CH_3}$$

$$\underset{\text{Propionsaurer Kalk}}{(H_3C\cdot COO)_2Ca} + (H_5C_2\cdot COO)_2Ca = CaCO_3 + \underset{\text{Methyl-Äthyl-Keton}}{2\,H_3C\cdot CO\cdot C_2H_5}.$$

Wird aber das Salz einer Fettsäure mit der äquivalenten Menge von ameisensaurem Calcium gemischt und dann erhitzt, so entsteht ein Aldehyd:

$$(H_3C\cdot COO)_2Ca + (H\cdot COO)_2Ca = 2\,CaCO_3 + 2\,H_3C\cdot CO\cdot H.$$

Direkte Desoxydation von Säuren der Methanreihe zum Aldehyd findet statt, wenn man dieselben über in einem Rohr befindlichen Zinkstaub leitet, der auf ca. 300° erhitzt wird. Im Überleiten von Dämpfen der gleichen Säuren über gefälltes und getrocknetes Zinkoxyd bei 400° C liegt ein allgemeiner Weg zur Darstellung der symmetrischen Ketone[1]*).*

$$\underset{\text{Carbonsäure}}{2\,RCO\cdot OH} = \underset{\text{Keton}}{R\cdot CO\cdot R} + CO_2 + H_2O.$$

[1]) A. Mailhe, Ch. Z. *33*, 242 (1909).

3. *Eine einfache mit der vorstehenden verwandte Synthese der Aldehyde beruht auf der Anwendung der substituierten Glycidsäuren.* Man erhält die Ester der letzteren durch Kondensation von Ketonen mit Chloressigester in Gegenwart von Natriumäthylat. Die freien β-disubstituierten Glycidsäuren spalten sich — die ersten Glieder bereits in der Kälte, die höheren Glieder beim Destillieren im Vakuum — in Kohlendioxyd und den korrespondierenden Aldehyd[1]):

$$\underset{\text{Keton}}{R \cdot CO \cdot R'} + \underset{\text{Chloressigester}}{ClCH_2 \cdot COOC_2H_5} = RR'C(O) \cdot CH \cdot COOC_2H_5 + HCl$$

$$RR'C(O) \cdot CH \cdot COOH = \underset{\text{Aldehyd}}{RR'CH \cdot CHO} + CO_2.$$

Darstellung der β-disubstituierten Glycidester. Man trägt in ein gut gekühltes Gemisch von äquimolekularen Mengen Keton und Chloressigester allmählich unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 5° 1 Mol. trocknes, fein pulverisiertes Natriumäthylat ein, läßt das Gemisch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt es darauf 5—6 Stunden auf 100°, säuert es mit Essigsäure schwach an, behandelt es mit Wasser, hebt den Ester ab und rektifiziert ihn im Vakuum. Die Ausbeute beträgt ca. 60%, unter Berücksichtigung des nicht in Reaktion getretenen Ketons 90%.

4. *Durch Wechselwirkung von Dihalogenderivaten der Kohlenwasserstoffe, welche die Gruppe $CHCl_2$ oder $CHBr_2$ enthalten, mit Wasser.*

$$\underset{\text{Benzalchlorid}}{H_5C_6 \cdot CHCl_2} + H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{H_5C_6 \cdot CHO} + 2\,HCl.$$

Zur **Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid** erhitzt man 80 g desselben mit 500 ccm Wasser und 150 g gefälltem Calciumcarbonat am Rückflußkühler 4 Stunden lang im Ölbade auf 130°. Aus der Reaktionsmasse wird der entstandene Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf isoliert.

5. *Durch gewisse Umsetzungen der Zinkalkyle und der gemischten Organomagnesiumverbindungen $R \cdot Mg \cdot Hal$.* Die Anwendung der letzteren hat in der Neuzeit große Bedeutung erlangt[2]).

Die Organomagnesiumverbindungen geben mit Cyan sowie mit Nitrilen und Amiden krystallisierte Verbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasser Ketone bilden[3]):

$$\underset{\text{Nitril}}{R \cdot CN} + J \cdot Mg \cdot R' = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot Mg \cdot J$$

$$2 \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot MgJ + 4\,H_2O = \underset{\text{Keton}}{2\,R \cdot CO \cdot R'} + 2\,NH_3 + MgJ_2 + Mg(OH)_2.$$

Würde sich diese Reaktion auch auf das einfachste Nitril, die Cyanwasserstoffsäure, ausdehnen lassen, so könnte man auf diese Weise Aldehyde darstellen. Das ist indessen nicht der Fall. Auch das einfachste Amid, das Formamid, reagiert abweichend von den höher molekularen Amiden und liefert keinen Aldehyd. Verwendet man aber an Stelle des freien Formamids disubstituierte Formamide, so erhält man glatt die erwarteten Aldehyde[4]).

[1]) G. Darzens, C. r. *139*, 1214 (1905); C. *1905*, I, 346.

[2]) Ausführliche Angaben hierüber findet man in den Monographien von Julius Schmidt: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Stuttgart 1905 und 1908. Verlag von F. Enke.

[3]) Blaise, C. r. *132*, 38 (1901); *133*, 299 (1901); Béis, C. r. *137*, 575 (1903).

[4]) Bouveault, C. r. *137*, 987 (1903). — S. a. Houben und Doescher, B. *40*, 1577 (1907).

$$\underset{\text{Disubstituiertes Formamid}}{H\cdot CONRR'} + R''Mg_x = HCR''(OMg_x)NRR'$$

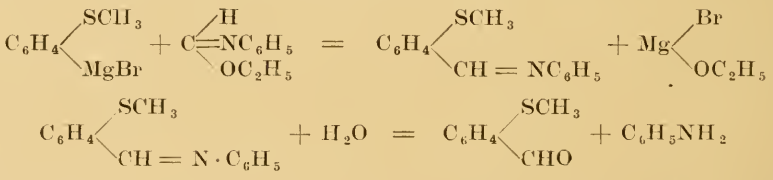
$$HCR''(OMg_x)NRR' + H_2O = \underset{\text{Aldehyd}}{R''\cdot CHO} + NHRR' + Mg(OH)_x.$$

Wenn man auf einen Überschuß von Ameisensäureester (3 Mol.) die Organomagnesiumverbindungen (1 Mol.) einwirken läßt, so entstehen neben sekundären Alkoholen Aldehyde, deren Bildung, über noch aufzuklärende Zwischenreaktionen verlaufend, in letzter Linie auf folgende Gleichung hinauskommt[1]):

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{C_2H_5O\cdot CHO} + RMgBr = C_2H_5O\cdot CH(OMgBr)R \rightarrow C_2H_5OMgBr + \underset{\text{Aldehyd}}{R\cdot CHO}.$$

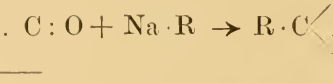
Darstellung von o-Toluylaldehyd aus o-Bromtoluol. Zu einer Mischung von 22 g reinstem Ameisensäureäthylester mit 50 g absolutem Äther, die durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther auf —50° abgekühlt wird, läßt man unter gutem Umrühren schnell eine ebenfalls gut gekühlte ätherische Lösung von o-Tolylmagnesiumbromid fließen, die man sich aus 17.1 g Bromtoluol, 2,4 g Magnesium und 40 g Äther dargestellt hat. Man säuert darauf das Reaktionsgemisch sofort mit einem nicht zu großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Eis versetzt ist, an, destilliert den Äther ab und leitet in den Rückstand so lange Wasserdampf ein, bis kein Aldehyd mehr übergeht. Das Destillat wird sodann mit wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt, worauf von ungelöst gebliebenem Öl durch ein feuchtes Filter abfiltriert, mit wasserfreiem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und der Aldehyd wiederum mit Wasserdampf übergetrieben wird. Es werden so 5,4 g reiner o-Toluylaldehyd erhalten, was 45% der Theorie entspricht.

An Stelle des Ameisensäureesters kann man zu diesem Zwecke auch Äthoxymethylenanilin verwenden[2]), wobei in erster Linie die Kondensationsprodukte der Aldehyde mit Anilin entstehen, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in Aldehyd und Anilin gespalten werden, z. B.:



Äthoxymethylenanilin wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf Formanilidsilber $C_6H_5N:CH\cdot OAg$ erhalten und mit der Organomagnesiumverbindung in ätherischer Lösung bei 35° in Reaktion gebracht. So wurden z. B. Benzaldehyd, o-Tolylaldehyd, α- und β-Naphthaldehyd dargestellt.

6. In der *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkyle* liegt eine einfache Bildungsweise von Ketonen und tertiären Alkoholen vor[3]). Von dem Reaktionsmechanismus, der zu diesen Produkten führt, kann man sich nach den vorliegenden Beobachtungen folgendes Bild machen:

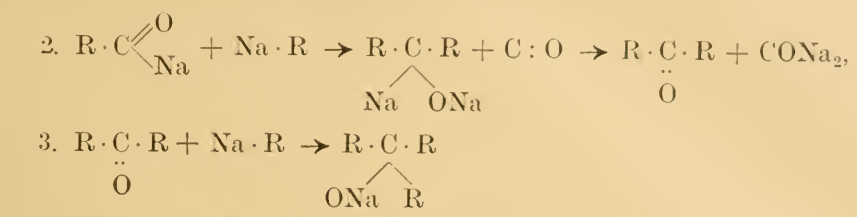


---

[1]) Gattermann und Maffezzoli, B. *36*, 4152 (1903); Tschitschibabin, B. *37*, 850, 874 (1904). Über weitere Synthesen von Aldehyden mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen vgl. man Sachs und Löwy, B. *37*, 874 (1904); Houben, Ch. Z. *1905*, 667; Bouveault, C. *1905*, I, 219; Salkind, B. *42*, 4500 (1909); Gattermann, A. *393*, 215 (1912); Späth, M. *36*, 1 (1914).

[2]) Gattermann, A. *347*, 347 (1906). Man vgl. auch G. W. Monier-Williams, C. *1906*, I, 1487.

[3]) Wanklyss, A. *140*, 211 (1866); H. H. Schlubach, B. *52*, 1910 (1919).



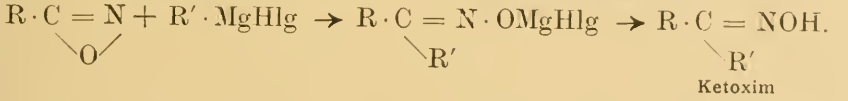
Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl. 18,4 g Natrium werden in eine Schüttelente gefüllt, mit 100 ccm Petroläther[1]), Sdp. 35—40°, überschichtet, einige ccm Quecksilberdiäthyl zugegeben und geschüttelt. Die Bildung des Natriumäthyls und Absorption des Kohlenoxyds setzt langsam ein und wird bald lebhaft. Im Laufe des folgenden Tages werden insgesamt 51,6 g Quecksilberdiäthyl zugegeben. Nach einigen Tagen verlangsamt sich die Absorption und kommt nach etwa 8tägigem Schütteln zum Stillstand.

Der gebildete graue Schlamm wird aus der Ente mittels feuchtem Äther in einen Standcylinder gespült und zunächst 24 Stunden stehen gelassen, da sonst die weitere Zersetzung mit Wasser explosionsartigen Charakter annimmt. Bei einiger Vorsicht gelingt dann die Zersetzung ganz glatt. Aus dem von der alkalischen Lösung abgehobenen Äther können durch mehrfaches Destillieren folgende Fraktionen gewonnen werden:

I. Sdp. 85—120°: 3,7 g
II. Sdp. 135—145°: 2,0 g

Fraktion I gibt mit Semicarbazid ein Semicarbazon, das nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 135—136° schmilzt.

7. *Die Nitriloxyde liefern mit Alkylmagnesiumsalzen Ketoxime*:



Ketoxim

Außerdem können hierbei auch Nitrile und Ketone gewonnen werden; es beruht das darauf, daß die Organomagnesiumverbindungen zum Teil auch reduzierend wirken, worauf dann eine gewisse Menge der entstehenden Nitrile in der von Blaise angegebenen Weise mit dem Alkylmagnesiumsalz Keton und Ammoniak bildet. Aus Benzonitriloxyd und $CH_3Mg.J$ erhält man z. B. *Acetophenonoxim* neben *Acetophenon* und Benzonitril. Analog entsteht aus Benzonitriloxyd und C_2H_5MgJ *Propiophenon* und dessen Oxim, während mit C_6H_5MgBr *Benzophenonoxim* sich bildet[2]).

Darstellung von Acetophenon. Eine trockene Ätherlösung von Benzonitriloxyd wird zu der ätherischen Lösung von 2 g Magnesium in 12 g Jodmethyl tropfen gelassen. Der Äther kommt zum Sieden, und es erfolgt die Abscheidung einer undeutlich krystallinischen Doppelverbindung. Man kocht noch $^1/_2$ Stunde und zersetzt dann mit Eiswasser und wenig verdünnter Salzsäure. Die gelbe Ätherlösung wird nun einige Male mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei mit dem Acetophenonoxim eine andere Säure mit roter Farbe in Lösung geht. Durch Ansäuern und Ausäthern wird das Oxim isoliert und mittels 20%iger Schwefelsäure in Acetophenon und Hydroxylamin gespalten. Das Keton wird mit Wasserdampf abgetrennt. Die mit Natronlauge ausgeschüttelte Ätherlösung enthält noch Acetophenon (ca. 3 g), das auch durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird.

8. Béis[3]) hat eine Methode zur Darstellung von Ketonen aus Säureamiden und Organomagnesiumverbindungen ausgearbeitet. Salkind und Frau Beburischwili[4]) haben die *Wirkung der Organomagnesiumverbindungen auf*

[1]) In Äther verläuft die Reaktion zu stürmisch.
[2]) H. Wieland, B. *40*, 1667 (1907). [3]) Béis, C. r. *137*, 575.
[4]) Salkind und Frau Beburischwili, B. *42*, 4500 (1909).

Natriumsalze der Carbonsäuren studiert und gefunden, daß, wenn man vollständig trocknes Natriumacetat bzw. Natriumpropionat zur berechneten Menge der magnesiumorganischen Verbindung zugibt, nicht unbeträchtliche Mengen von Ketonen erhalten werden.

Darstellung von Methyl-isobutyl-keton. 69 g Isobutylbromid werden mit gleichem Volumen von trocknem Äther vermischt und allmählich zu 13 g Magnesiumpulver zugegossen. Nachdem das Metall sich gelöst hat, wird unter Rühren und Kühlung 42 g entwässertes Natriumacetat zugegeben. Nach 24 Stunden wird das Gemisch in Eiswasser gebracht, die Produkte mit Äther aufgenommen, mit geglühter Pottasche getrocknet und fraktioniert. Dabei gehen 25 g zwischen 108—120° über, die bei weiterer Destillation reines Methyl-isobutyl-keton ergeben.

Bei Acetaten wird durch Alkyl(Aryl)magnesiumhaloide Ersatz eines Alkoxyls gegen Alkyl (Aryl) erzielt. Auch die *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Äthoxyacetal* $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ verläuft unter Bildung von Verbindungen $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)R$. Nebenbei entstehen Vinyläther $RCH : CH(OC_2H_5)$. Erhitzt man diese Äther mit verdünnter Schwefelsäure, so werden sie über den unbeständigen Vinylalkohol zum Aldehyd verseift. Damit ist eine nicht unbequeme Synthese von Aldehyden der Formel $RCH_2 \cdot CHO$ ermöglicht[1]). Selbst sehr empfindliche Aldehyde können auf diese Weise gewonnen werden.

9. R. Stoermer[2]) und seine Schüler haben *Synthesen von Aldehyden und Ketonen aus asymm. disubstituierten Äthylenglykolen und deren Äthern* durchgeführt. Der Gedanke, der sie leitete, war der, Phenoxy- und Äthoxyessigester mit Organomagnesiumverbindungen in Glykoläther zu verwandeln und nach der Verseifung dieser durch Wasserabspaltung aus den gewonnenen Glykolen die Aldehyde darzustellen. Beide Ester geben in guter Ausbeute die gewünschten Glykoläther, aber die Überführung in die Aldehyde verläuft sehr ungleich. Die Phenyläther, z. B. $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$ (aus Phenoxyessigester und Phenylmagnesiumbromid) geben beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure kaum Spuren des Aldehyds, die Äthyläther dagegen, z. B. $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ diesen sehr leicht in beträchtlichen Mengen. Aus dem Phenoxymethyldiphenylcarbinol erhält man durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck ein Gemisch der beiden Verbindungen

$$(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5 \text{ und } (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2OH,$$

aus denen beiden durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure *Diphenylacetaldehyd* $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$ leicht gewonnen werden kann.

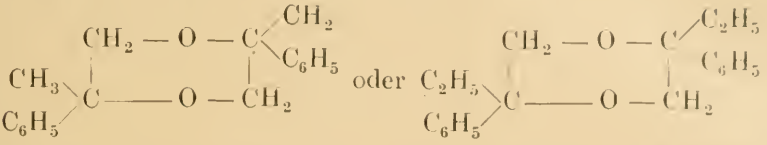
Aus Magnesium-p-bromtoluol und Phenoxyessigester erhält man zufolge Wasserabspaltung aus dem primär entstehenden Carbinol das Di-p-tolylphenoxyäthylen $(C_7H_7)_2C : CH \cdot OC_6H_5$. Ersetzt man hierin durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck die Phenoxy- durch die Äthoxygruppe, so kann aus dem entstandenen Äthoxydi-p-tolyläthylen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht der *Ditolylacetaldehyd* erhalten werden.

Analog dem Diphenyläthylenglykol lassen sich eine Reihe von Alkylaryläthylenglykolen gewinnen, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren die zugehörigen, zum Teil sonst nur schwer zugänglichen Aldehyde liefern, so z. B.

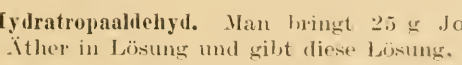
---

[1]) E. Späth, M. *36*, 1 (1915). [2]) R. Stoermer, B. *39*, 2288 (1908).

Bei der Einwirkung von aliphatischen Organomagnesiumverbindungen auf Benzoylcarbinol entstehen bimolekulare Oxyde, wie



Diese Oxyde lassen sich durch Erhitzen mit sehr schwach saurem Wasser auf 180° fast glatt in die zugehörigen Aldehyde umwandeln:



Darstellung von Hydratropaaldehyd. Man bringt 25 g Jodmethyl mit 4.3 g Magnesium und 150 ccm Äther in Lösung und gibt diese Lösung, ohne zu kühlen und die Ätherdämpfe zu verdichten, unter häufigem Schütteln zu 11 g fein zerriebenem Benzoylcarbinol. Nach 12stündigem Stehen zersetzt man die Magnesiumverbindung durch Eiswasser und Essigsäure, trennt die Schichten und zieht die wässerige Lösung noch wiederholt mit Äther aus. Der gesamte Ätherrückstand wird längere Zeit mit Bisulfitlösung geschüttelt und die entstandene Bisulfitverbindung des unveränderten Benzoylcarbinols nach 12 Stunden abgesogen und mit Äther ausgewaschen. Das wäßrige, bisulfithaltige Filtrat wird wieder öfters mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand, ein gelbliches Öl, mit Wasser extrahiert. Dabei löst sich das Methylphenylglykol auf und kann so von dem gleichzeitig entstandenen Oxyd getrennt werden. Nach dem Destillieren erhält man es als strohgelbes, geruchloses Öl, das bei 15 mm Druck bei 191° siedet. Um es in den Aldehyd zu spalten, werden 10 g des Oxyds (oder auch des Glykols) mit 25 ccm Wasser und 6 Tropfen konzentrierter Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf 180° erhitzt. Das erhaltene Öl besteht zu drei Vierteln aus dem gewünschten Hydratropaaldehyd, der Rest ist meist unverändertes Oxyd.

Durch Einwirkung von Arylmagnesiumbromid auf Milchsäureester entstehen *Propylenglykole*, die zum Teil schon bei der Zersetzung der Magnesiumverbindungen sofort in die *Diarylacetone* übergehen.

Zur **Darstellung von Diphenylpropylenglykol** läßt man die aus 12.3 g Magnesium und 79.8 g Brombenzol und Äther erhaltene Lösung tropfenweise zu 30 g Milchsäureester, in Äther gelöst, unter starker Kühlung zulaufen, zersetzt die Magnesiumverbindung mit Essigsäure und Wasser und schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge aus. Der Ätherrückstand, der beim Abkühlen großenteils krystallinisch wird, wird auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert. Das so erhaltene Diphenylpropylenglykol $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)CH_3$ bildet große, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 96.5°. Die **Überführung in asymm. Diphenylaceton** $(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$ läßt sich am besten durch Erhitzen des Glykols mit viel Wasser und wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf 180° (3 Stunden) erreichen. Das entstehende rotliche Öl wird bald fest und ist leicht aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren. Es zeigt Dimorphismus. Die Form vom Schmelzpunkt 46° geht allmählich in diejenige vom Schmelzpunkt 61° über.

10. *Für die Ketone allein* ist noch eine andere, viel angewandte Bildungsweise zu erwähnen[1]). Sie besteht in der *Zersetzung des Acetessigesters und seiner Derivate durch Alkalien*, der sogenannten Ketonspaltung des Acetessigesters. Dieselbe vollzieht sich im Sinne der Gleichung

[1]) J. Wislicenus, A. *190*, 257 (1877); *246*, 326 (1888).

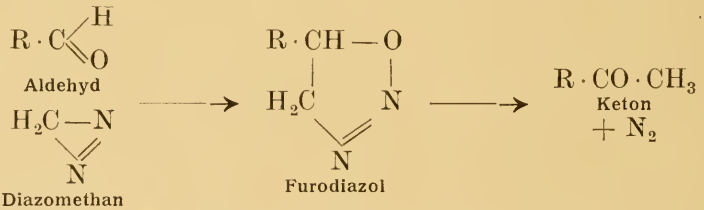
beim Erhitzen des Acetessigesters mit verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Da nun die aus dem Natracetessigester leicht darstellbaren Alkylsubstitutionsprodukte in der gleichen Weise wie der Acetessigester selbst gespalten werden können, so hat man hier eine allgemeine Methode, um aus dem Acetessigester mono- und disubstituierte Methylketone $RCH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und $RR'CH \cdot CO \cdot CH_3$ zu gewinnen.

Als Beispiel sei angeführt die **Darstellung der Brenztraubensäure durch Ketonspaltung des Oxalessigesters**[1]). Die Ketonspaltung des Oxalessigesters liefert als Endprodukt Brenztraubensäure, Kohlensäure und Alkohol.

$$\begin{matrix} C_2H_5OCO-CO-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad C_2H_5OCO \end{matrix} + H_2O = \underset{\text{Brenztraubensäure}}{HOCO-CO-CH_3} + CO_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

Man kocht zu diesem Zweck den Ester mit 10%iger Schwefelsäure, wobei er unter Kohlensäureentwicklung langsam in Lösung geht. In der Flüssigkeit läßt sich die Brenztraubensäure nach E. Fischer[2]) durch salzsaures Phenylhydrazin nachweisen. Der reichlich ausfallende Niederschlag zeigt die Eigenschaften der Phenylhydrazinbrenztraubensäure (glänzende, gelbliche Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 189—190°[2]).

11. Ferner ist anzuführen die *Bildungsweise von Methylketonen aus Aldehyden durch Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde.* Schlotterbeck[3]) gelangte z. B. vom Benzaldehyd zum Acetophenon, vom Önanthol zum Methylhexylketon, vom Isovaleraldehyd zum Methylisobutylketon. Wahrscheinlich entstehen hierbei primär Furodiazole, die sehr wenig beständig sind und in Keton und Stickstoff zerfallen entsprechend dem Schema:



Darstellung von Methyl-hexyl-keton aus Önanthol. 3 g frisch destilliertes Önanthol (Siedepunkt 62° bei 18 mm Druck) werden, in absolutem Äther gelöst, mit einer ätherischen Diazomethanlösung, hergestellt nach v. Pechmann[4]) aus 13 ccm Nitrosomethylmethan, versetzt. Es beginnt zunächst eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, die wohl auf die Anwesenheit geringer Mengen Methylalkohol und Spuren von Wasser zurückzuführen ist und welche nach einiger Zeit aufhört. Die Lösung ist intensiv gelb gefärbt durch die Diazomethanlösung. Nach 6tägigem Stehen im Dunkeln ist die Reaktion beendet, die Lösung farblos geworden. Der Äther wird im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert und der Rückstand aus dem Wasserbade unter 11 mm Druck fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf geht die Hauptmenge bei 73° über. Das Destillat wird zur weiteren Reinigung nochmals bei 14 mm Druck fraktioniert. Das so erhaltene Methyl-hexyl-keton ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, im Geruch an Drops erinnernde Flüssigkeit, welche unter 752 mm Druck bei 171° (korr. 173,5°) siedet.

Da Diazomethan ein teures Material ist und auch nur in verhältnismäßig geringer Menge verwendet werden kann, so kommt diese Synthese in erster Linie bei Konstitutionsbestimmungen oder aber zur Darstellung solcher Ketone in Betracht, die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind.

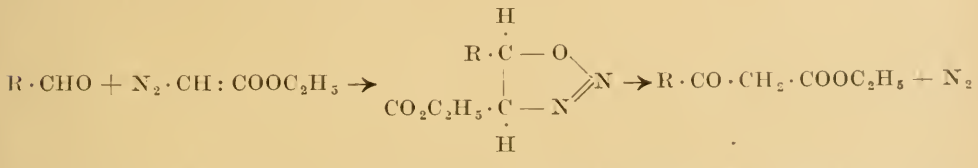
---

[1]) J. Wislicenus, A. *246*, 327 (1888). [2]) E. Fischer, B. *17*, 578 (1884).
[3]) F. Schlotterbeck, B. *40*, 479 (1907).
[4]) v. Pechmann, B. *28*, 856 (1895).

Als Darstellungsmethode hat sich diese Ketonsynthese bei einer Anzahl von Halogenketonen bewährt[1]), die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind, weil bei der direkten Einführung des Halogens in das Keton das erstere stets an eine bestimmte Stelle tritt und die Bildung anders substituierter Ketone ausschließt. So wurde aus Chloral zum ersten Male reines γ-Trichloraceton (3, 3, 3) $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$ und aus Dibrompropionaldehyd das bisher unbekannte 1,2-Dibrommethyläthylketon $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$ bez. das 1,2-Dichlormethyläthylketon gewonnen. Letztere Verbindung ist sehr reaktionsfähig und daher gut verwendbar als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche. So scheint sie bei der Enthalogenisierung das Methylvinylketon $CH_2 = CH \cdot CO \cdot CH_3$ zu liefern, das einfachste Glied der von Blaise und Maire erschlossenen α,β-ungesättigten Ketone.

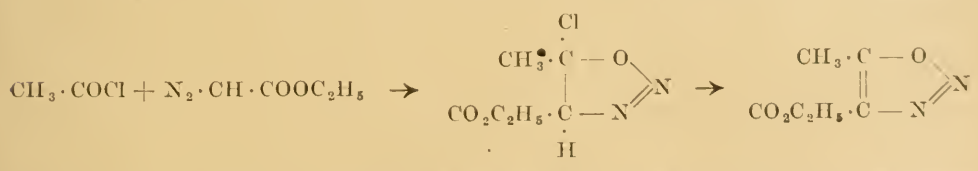
Die Annahme, daß bei der Umwandlung von Aldehyden in Ketone mittels Diazomethan Furodiazole als Zwischenprodukte auftreten, hat durch Versuche über die Einwirkung von Diazoessigester auf Aldehyde und Säurechloride ihre Bestätigung gefunden.

Einwirkung von Diazoessigester auf Aldehyde. Die Reaktion führt zu den entsprechenden β-Ketonsäureestern.



und verläuft insbesondere dann glatt, wenn negativ substituierte Aldehyde als Ausgangsmaterial dienen. So entsteht z. B. aus Chloral und Diazoessigester in guter Ausbeute (70% der Theorie) der γ-Trichloracetessigester. In analoger Weise wurden gewonnen: γ-Dichloracetessigester, γ-Monochloracetessigester, γ-Tribromacetessigester, 1,2-Dichlor- und 1,2-Dibrompropionylessigester.

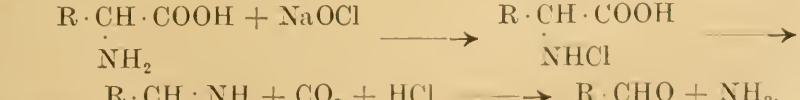
Die Einwirkung von Diazoessigester auf Acetylchlorid ergab das durch die Arbeiten von Wolff bereits bekannte Diazoanhydrid des Acetessigesters.



Trichloracetylchlorid gab in analoger Weise das Diazoanhydrid des γ-Trichloracetessigesters, und es folgt daraus, daß die Annahme einer intermediären Furodiazolbildung bei der Ketonsynthese richtig ist.

12. *Der Abbau der α-Aminosäuren zu fetten Aldehyden kann durchgeführt werden durch Erwärmen mit Natriumhypochloritlösung auf etwa 40 bis 50°.*

Der Reaktionsverlauf läßt sich vielleicht durch folgende Gleichungen erklären[2]):



[1]) Schlotterbeck, Chem. Ztg. *32*, 933 (1908).
[2]) Langheld, B. *42*, 392, 2360 (1909).

Die aromatischen Aldehyde entsprechen in vorstehend angeführten Bildungsweisen den Fettaldehyden, können aber außerdem noch auf folgenden Wegen erhalten werden.

13. *Aus den alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Chromylchlorid* (*Darstellung*: *vgl. II. Bd, S. 7*), *Etardsche Reaktion*[1]).

Darstellung von Metatoluylaldehyd aus Metaxylol durch Etardsche Reaktion[2]). 35 Teile reines Metaxylol, entsprechend etwas mehr als etwa 1 Mol., und 100 Teile Chromylchlorid, entsprechend 2 Mol., werden mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 15 : 100 verdünnt und die Chromylchloridlösung in Portionen von 10—15 g zu der Xylollösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit verschwindet die rote Farbe des Chromylchlorids, und es lagert sich allmählich am Boden des Gefäßes ein schokoladebrauner krystallinischer Niederschlag der Doppelverbindung von Metaxylol und Chromylchlorid $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_3(CrO_2Cl)_2$ ab. Es tritt dabei starke Erwärmung ein, die 47° nicht übersteigen darf, weshalb man, wenn nötig, mit kaltem Wasser kühlen muß. Es ist durchaus nötig, im Anfang der Reaktion nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer schokoladebraunen Nuancierung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist. Andernfalls können unliebsame Explosionen unter Herausschleudern der Flüssigkeit eintreten. Gegen Ende der Reaktion kann man infolge der stärker werdenden Verdünnung der Lösung etwas größere Mengen der Chromylchloridlösung in Anwendung bringen. Nach Verlauf von 7 Stunden kann die letzte Portion eingegossen werden.

Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, was nach etwa 12 Stunden der Fall ist, wird derselbe nunmehr von der fast farblos gewordenen Flüssigkeit über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff vollständig trocken gewaschen. Der Niederschlag ballt sich dabei zu einem Kuchen zusammen, enthält aber noch beträchtliche Mengen von Kohlenstoffdisulfid. Um dasselbe auszutreiben, bringt man die Masse rasch in einen ganz trockenen Kolben, setzt einen gut schließenden, mit Ableitungsrohr versehenen Korkstopfen auf, verbindet das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe und erwärmt den Kolben unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad. Nach etwa 45 Minuten ist die Operation beendigt. Man erhält so etwa 134 g der Doppelverbindung, welche in völlig trockenem Zustande pulverig von hellbrauner Farbe und äußerst hygroskopisch ist. Ein längeres Erwärmen der Substanz auf dem Wasserbad ist nicht ratsam, da dieselbe dabei zuweilen unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt wird. Diese tritt unter Umständen so plötzlich und heftig ein, daß der Trockenkolben zersprengt wird.

Die getrocknete Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen. Sie wird dabei nach der Gleichung

$$3\,[R \cdot CH_3(CrO_2Cl_2)_2] + 3\,H_2O = 3\,R \cdot CHO + 2\,Cr_2O_3 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2O$$

in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chromsäure zerlegt. Da die letztere oxydierend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es notwendig, dieselbe entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar danach durch Destillation im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen.

Behufs Reinigung führt man den Aldehyd in die Natriumbisulfitverbindung über. Zu dem Ende wird eine nicht zu verdünnte, ätherische Lösung des Aldehyds mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung kräftig und anhaltend durchgeschüttelt. Nach ungefähr 5 Minuten ist die Flüssigkeit mit einer gelblich gefärbten Krystallmasse erfüllt. Man setzt nun eine größere Menge Äther und genügend viel starken Alkohol zu, um das in dem Krystallbrei befindliche Wasser zu binden und die gelöste Bisulfitdoppelverbindung auszufällen. Diese scheidet sich in deutlichen Krystallblättern ab, welche durch Waschen mit Äther ohne jeden Verlust rein zu erhalten sind. Durch Zersetzen mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung und Überdestillieren im Dampfstrom

[1]) Näheres vgl. G. Rohde, Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. Ahrens Samml. chem. Vorträge, Bd. 6, Heft 7/8 (1901).

[2]) Bornemann, B. *17*, 1464 (1884).

wird daraus der Metatoluylaldehyd als ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl erhalten, das bei 198—199° siedet und stechend nach bitteren Mandeln riecht.

14. *Bei der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole tritt die Aldehydgruppe in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl in das Molekül ein* — Synthese von Oxyaldehyden nach Tiemann und Reimer[1]).

$$C_6H_5 \cdot OH + CHCl_3 + 4\,NaOH = NaO \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 3\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Wahrscheinlich vollzieht sich die Reaktion in den folgenden zwei Phasen:

$$C_6H_5 \cdot OH + CHCl_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2 + HCl$$
$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2 + H_2O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2\,HCl.$$

Darstellung von Salicylaldehyd aus Phenol und Chloroform. Man versetzt die Lösung von 80 g Natron in 80 g Wasser mit 25 g Phenol und fügt der am Rückflußkühler befindlichen Mischung allmählich 60 g Chloroform zu. Sobald die Temperatur auf 70° gestiegen ist, hält man durch passende Kühlung während der ganzen Reaktion die Temperatur zwischen 65 und 70°. Gegen Ende verläuft die Reaktion träge und man erwärmt deshalb durch Eintauchen des Kolbens in heißes Wasser. Nach etwa 1½—2stündiger Einwirkung, von Beginn an gerechnet, ist die Synthese beendet. Man entfernt überschüssiges Chloroform mittels Wasserdampf, säuert dann die orange gefärbte alkalische Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und leitet so lange Wasserdampf ein, bis mit dem Wasser keine Öltropfen mehr übergehen. Das Destillat wird mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung eingedampft und der hinterbleibende Rückstand von Phenol und Salicylaldehyd mit dem doppelten Volumen konzentrierter käuflicher Natriumbisulfitlösung versetzt. Nach etwa 1stündigem Stehen filtriert man die abgeschiedene Bisulfitverbindung an der Saugpumpe ab, preßt auf Ton ab und zerlegt sie dann durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Man nimmt den Aldehyd in Äther auf, dampft die über entwässertem Glaubersalz getrocknete Ätherlösung ein und destilliert. Der Salicylaldehyd geht bei 196° über. Ausbeute 10—12 g. Eine kurze Vorschrift findet sich bereits in Bd. II S. 636.

In dem bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebenen Rückstand findet sich p-Oxybenzaldehyd, der mit Kochsalz ausgesalzen werden kann. Ausbeute 2—3 g. F. P. 116°.

Drei interessante Synthesen aromatischer Aldehyde hat L. Gattermann beschrieben[2]):

Die Kohlenoxydmethode,

die Blausäuremethode,

die bereits im vorhergehenden behandelten Synthesen aus Organomagnesiumverbindungen mit Ameisensäureester (S. 380) oder mit Äthoxymethylenanilin (S. 380).

15. *Die Kohlenoxydmethode, welche auf aromatische Kohlenwasserstoffe anwendbar ist, besteht darin, daß man auf diese bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür ein Gemisch von Kohlenoxyd und Salzsäure einwirken läßt.* Letztere verhalten sich bei Anwesenheit von Kupferchlorür wie das im freien Zustande nicht beständige Chlorid der Ameisensäure, welches unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids mit dem Kohlenwasserstoff eine normale Friedel-Craftssche Reaktion eingeht, z. B.

[1]) Reimer, B. *9*, 1268 (1876); B. *15*, 2685 (1882); Auwers und Keil, B. *36*, 1861 (1903). [2]) Gattermann, A. *347*, 347 (1906); *357*, 313 (1907).

Nach diesem Verfahren wurden bisher Benz-, p-Tolyl-, o-Xylyl-, m-Xylyl-, Mesityl-, Pseudocumylaldehyd, Cuminol, Diphenylaldehyd, Hydrindenaldehyd usw. dargestellt. Die Untersuchung ergab, daß sich stets nur ein einziger Aldehyd bildet und daß die Aldehydgruppe in Parastellung zu einer Seitenkette tritt. Beim Benzol versagt die Reaktion unter Anwendung von Aluminiumchlorid. Das Verhalten ist durchaus erwünscht, da man so bei Kohlenwasserstoffen, die unverdünnt gegen Aluminiumchlorid empfindlich sind, Benzol als Verdünnungsmittel anwenden kann. Dieses ist von besonderer Wichtigkeit, da andere Verdünnungsmittel wie Schwefelkohlenstoff untauglich sind, weil sich bei Anwendung dieser das Kupferchlorür in dem Reaktionsgemisch nicht auflöst, wodurch die Synthese unmöglich gemacht wird. Wendet man beim Benzol jedoch Aluminiumbromid als Kondensationsmittel an, so bildet sich in glatter Reaktion Benzaldehyd.

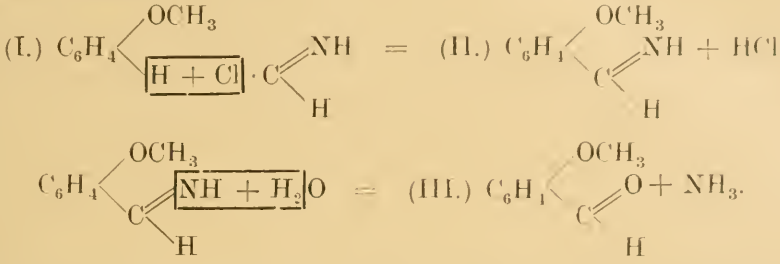
Ausführung der Reaktion. In einem mit Ein- und Ableitungsrohr sowie einem Glasrührer versehenen weithalsigen Gefäße versetzt man den Kohlenwasserstoff (ev. unter Verdünnung mit Benzol) unter Kühlung durch Wasser mit dem fein pulverisierten Aluminiumchlorid und Kupferchlorür. Bei Temperaturen, die in den einzelnen Fällen zwischen Zimmertemperatur und 50° schwanken, leitet man dann in das Reaktionsgemisch unter dauerndem Rühren Kohlenoxyd und Salzsäure ein, wobei man den Kohlenoxydstrom etwa doppelt so stark einstellt wie den der Salzsäure. Für das gute Gelingen der Synthese ist es unerläßlich, daß man sich das Aluminiumchlorid aus Aluminium und Salzsäure frisch dargestellt hat, da man mit dem käuflichen Aluminiumchlorid wesentlich schlechtere Ausbeuten erhält. Das Kohlenoxyd wird durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure dargestellt. Man kann das entwickelte Gas, nachdem man es durch Kalilauge und Schwefelsäure geleitet, direkt verwenden; zweckmäßiger ist es jedoch, das Gas zunächst in einem Gasometer aufzusammeln, da sich so der Kohlenoxydstrom besser regulieren läßt. Das Ende der Reaktion, welches bei Anwendung von etwa 50 g Kohlenwasserstoff nach Verlauf von 4—8 Stunden erreicht ist, gibt sich meistens daran zu erkennen, daß die Masse so dickflüssig wird, daß der Rührer nur noch schwer oder gar nicht mehr sich bewegt. Das Reaktionsgemisch wird sodann vorsichtig mit Eis zersetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Um den entstandenen Aldehyd von unverändertem Kohlenwasserstoff zu trennen, versetzt man das Destillat (Öl und wäßrige Flüssigkeit) mit käuflicher Natriumbisulfitlösung und schüttelt das Gemisch längere Zeit durch. Sollte sich hierbei die Bisulfitverbindung des Aldehyds in fester Form abscheiden, so versetzt man so lange mit Wasser, bis sie gelöst ist. Man filtriert dann durch ein feuchtes Faltenfilter, wobei das ungelöste Öl auf dem Filter bleibt, versetzt das Filtrat so lange mit fester entwässerter Soda, bis es stark alkalisch reagiert und treibt dann den reinen Aldehyd mit Wasserdampf über. Flüssige Aldehyde werden durch Ausschütteln mit Äther, feste durch direktes Abfiltrieren rein gewonnen.

Benzaldehyd bildet sich in glatter Reaktion, wenn man in ein Gemisch von etwa 60 g Benzol 60 g Aluminiumbromid und 12 g Kupferchlorür zunächst unter Wasserkühlung und später bei Zimmertemperatur während 5 Stunden Kohlenoxyd und Salzsäure leitet. Über die Ausführung dieser Reaktion unter Druck s. II. Bd. S. 910.

Zur **Darstellung von o-Xylylaldehyd** wird eine Mischung von 50 g o-Xylol, 8 g Kupferchlorür und 75 g Aluminiumchlorid verwandt. Nach 7—8stündiger Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure bei einer Temperatur von 35° ist das Reaktionsgemisch so dickflüssig geworden, daß der Rührer sich nicht mehr bewegt. Die Isolierung des entstandenen Aldehyds geschieht in der vorstehend beschriebenen Weise.

16. *Mit Hilfe der unter 12. beschriebenen Methode gelingt es nicht, die Aldehydgruppe in Phenole und Phenoläther einzuführen. Zu diesem Zwecke wendet man die Blausäuremethode an, welche darauf beruht, daß man auf Phenole und Phenoläther Blausäure und Salzsäure einwirken läßt, wobei in gewissen Fällen die Anwesenheit von Kondensationsmitteln wie Aluminiumchlorid oder Chlorzink erforderlich ist.* Die Reaktion kommt derart

zustande, daß Blausäure und Salzsäure sich zu dem Chloride der Imidoameisensäure vereinigen, welches mit dem Phenol oder Phenoläther (I) unter Abspaltung von Salzsäure reagiert, wobei primär Aldimide (II) erhalten werden, welche durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in die Aldehyde (III) selbst übergehen, z. B.:

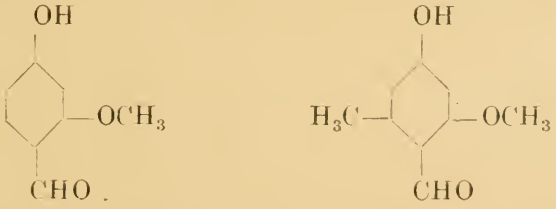


Bei einwertigen Phenolen wird, wenn die Parastellung zur Hydroxylgruppe frei ist, diese ausschließlich durch die Aldehydgruppe eingenommen. Auch α-Naphthol und ar-Tetrahydro-α-naphthol liefern glatt p-Oxyaldehyde. Ist die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt, so bilden sich zwar o-Oxyaldehyde; in der Benzolreihe verläuft in diesem Falle die Synthese jedoch nur schlecht.

Bei zweiwertigen Phenolen gelingt die Reaktion besonders leicht, wenn die beiden OH-Gruppen in Metastellung zueinander stehen. In allen Fällen konnte stets nur die Bildung eines Monoaldehydes beobachtet werden.

Die dreiwertigen Phenole Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon lassen sich nach dieser Methode leicht in Monoaldehyde überführen.

Bei sauren Äthern zweiwertiger Phenole bildet sich nur ein Aldehyd, und zwar ein p-Oxyaldehyd. So wurden erhalten:



Die Äther einwertiger Phenole (mit einwertigem Alkyl) reagieren meistens sehr glatt. Ist die Parastellung zur Phenoläthergruppe frei, so wird diese ausschließlich besetzt. Ein Unterschied gegenüber den freien Phenolen besteht darin, daß bei besetzter Parastellung auch in der Benzolreihe, wie z. B. bei den Äthern des p-Kresols, o-Phenolätheraldehyde sich glatt bilden. Auch aus den Äthern des β-Naphthols können o-Aldehyde gut erhalten werden.

Auch bei den neutralen Äthern mehrwertiger Phenole bilden sich stets bei freier Parastellung Phenolätheraldehyde der Parareihe.

Die Äthylen- und Trimethylenäther einwertiger Phenole liefern Dialdehyde, welche die beiden Aldehydgruppen in Parastellung zu der Phenoläthergruppe enthalten.

Während, wie erwähnt, die neutralen Äther zweiwertiger Phenole der Benzolreihe nur einen Monoaldehyd liefern, bilden sich aus den neutralen Äthern des Dioxydiphenyls, wofern jeder Oxalkylrest seinen eigenen Benzolrest besitzt, Dialdehyde.

Bevor wir zu dem Verfahren selbst übergehen, dürfte eine Beschreibung der Methode, nach der man am besten wasserfreie Blausäure darstellt, zweckmäßig sein.

Darstellung der wasserfreien Blausäure[1]. In einem Rundkolben von ungefähr 2 l Inhalt werden 200 g nicht allzu fein zerstoßenes Ferrocyankalium mit einem erkalteten Gemisch von 160 g konzentrierter Schwefelsäure und 280 g Wasser übergossen. Der Kolben wird mit einem sehr gut schließenden Kautschukstopfen versehen, in den eine mit Quecksilber gefüllte, dicht unter dem Korke endigende Sicherheitsröhre und eine breite Glasröhre von etwa 1 cm Durchmesser und 40 cm Höhe, welche als Rückflußkühler dient, gut schließend eingesetzt werden. Die bei nicht zu starkem Erhitzen (Sandbad oder Asbestteller) entweichenden Blausäuredämpfe passieren von hier aus noch ein engeres, nach unten laufendes Glasrohr, welche mit einem System von drei Chlorcalciumröhren in Verbindung steht. Damit sich die Blausäure nicht schon in diesen kondensiert, werden letztere in ein mit Wasser von 40° gefülltes Gefäß fast vollständig eingetaucht. Den Abschluß dieser Trockenröhren bildet ein Dreiweghahn, der den Zweck hat, zu jeder beliebigen Zeit den Kolben mit der Abzugsöffnung verbinden zu können. Die aus den Chlorcalciumröhren entweichende Blausäure wird in einem gut wirkenden Liebigschen Kühler kondensiert und in einem mit dem Kühlrohr durch einen Gummistopfen verbundenen und gut abgekühlten Gefäß, das überdies noch mit der Abzugsöffnung in Verbindung steht, aufgefangen. Gattermann gibt auch (loc. cit.) eine außerordentlich empfindliche Geschmacksreaktion an, welche die kleinsten Mengen von Blausäure, die durch den Geruch nicht wahrgenommen werden können, anzeigt. Raucht man nämlich eine Zigarre, so zeigt diese einen äußerst charakteristischen, nicht näher definierbaren Geschmack, sobald nur Spuren von Blausäure in der Luft vorhanden sind.

Wirtschaftlicher ist wohl das Zieglersche[2] Verfahren, das sich der Zersetzung des Cyannatriums bedient, auch noch wenn man letzteres durch das Doppelsalz Cyankali-Cyannatrium ersetzt, das über 90% Ausbeute an wasserfreier Blausäure ergibt[3].

Ausführung der Synthese.

Je nachdem die Stammsubstanz die Synthese leichter oder schwieriger eingeht, wird die Reaktion in dreierlei Weise ausgeführt.

1. In ätherischer Lösung mit Blausäure. Diese Ausführungsform ist nur da anwendbar, wo die Stammsubstanz der Reaktion außerordentlich leicht zugänglich ist, was nur bei freien, mehrwertigen Phenolen wie Resorcin und Orcin, nie aber bei Phenoläthern zutrifft. Man löst das Phenol in absolutem Äther auf, versetzt mit Blausäure und leitet in das Gemisch anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur so lange gasförmige Salzsäure ein, bis diese nicht mehr absorbiert wird. Nach kürzerem oder längerem Stehen scheidet sich dann das salzsaure Aldimid, welches in Äther unlöslich ist, in zäher oder krystallinischer Form ab. Man gießt dann die ätherische Lösung ab, wäscht mit Äther nach und erwärmt das salzsaure Aldimid mit Wasser auf dem Wasserbade, wobei es unter Aufnahme von Wasser in Salmiak und den freien Aldehyd gespalten wird, welch letzterer beim Abkühlen auskrystallisiert.

2. In ätherischer Lösung mit Salzsäure und Chlorzink. Auch dieses Verfahren ist nur bei freien Phenolen, nicht aber bei Phenoläthern verwendbar. Man löst das Phenol in Äther, versetzt mit fein pulverisiertem, wasserfreiem Chlorzink und Blausäure und leitet in das Gemisch wie bei 1. gasförmige Salzsäure ein. Die weitere Verarbeitung erfolgt ebenfalls wie bei Verfahren 1.

3. In Benzollösung oder ohne Lösungsmittel mit Salzsäure und Aluminiumchlorid. Dieses Verfahren findet Anwendung bei freien Phenolen, welche nach 1. und 2. nicht oder nur schlecht reagieren, sowie stets bei Phenoläthern. Das Phenol oder der Phenoläther wird in Benzol gelöst und mit Blausäure versetzt, worauf man unter guter

[1]) Gattermann, A. *357*, 318 (1907). [2]) K. Ziegler, B. *54*, 110 (1921).
[3]) J. Houben, Bredt-Jubiläumsheft S. 21 (1922); J. pr. *105*, 21 (1923).

Kühlung fein pulverisiertes, frisch dargestelltes Aluminiumchlorid in das Gemisch einträgt. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die Blausäure nach dem Aluminiumchlorid zuzufügen. Bei manchen Phenoläthern bedarf es der Verdünnung durch Benzol nicht. Man leitet dann in das Reaktionsgemisch, welches sich in einem mit Rückflußkühler und weitem Einleitungsrohre verbundenen Kolben befindet, zunächst unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur und schließlich ev. unter gelindem Erwärmen mehrere Stunden gasförmige Salzsäure ein und überläßt endlich die Mischung je nach Bedürfnis längere oder kürzere Zeit sich selbst. Neuerdings hat es sich mehrfach als zweckmäßig erwiesen, das Einleiten der Salzsäure unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 20—30 cm Höhe vorzunehmen, wodurch die Reaktionsdauer wesentlich verkürzt und die Ausbeute an Aldehyd verbessert wird. Die weitere Verarbeitung ist verschieden, je nachdem es sich um einen Phenolaldehyd oder Phenolätheraldehyd handelt.

a) Bei Phenolen. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, säuert mit Salzsäure an und leitet so lange Wasserdampf ein, bis alles Benzol sowie etwa flüchtiges Phenol übergegangen ist. Schwer lösliche Oxyaldehyde krystallisieren dann beim Erkalten des nicht flüchtigen Rückstandes aus, leicht lösliche können durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden, wobei ev. zuvor die Lösung mit festem Kochsalz gesättigt werden kann. Ist das angewandte Phenol mit Wasserdampf nicht flüchtig, so kann es nötigenfalls vom Aldehyd dadurch getrennt werden, daß man das Gemisch mit Natriumbisulfit behandelt und dann mit Äther ausschüttelt, wobei das Phenol in Lösung geht. Säuert man nun mit Schwefelsäure an, so scheidet sich, manchmal erst nach dem Erwärmen, der reine Aldehyd ab. Letzteres Verfahren wird auch dann angewandt, wenn es sich um die Gewinnung von mit Wasserdampf flüchtigen o-Oxyaldehyden handelt, was nach dem oben Gesagten bei der Blausäuremethode jedoch nur ausnahmsweise vorkommt.

b) Bei Phenoläthern. Auch hier leitet man in das durch Eis zersetzte und mit Salzsäure angesäuerte Reaktionsgemisch Wasserdampf, wobei unveränderter Phenoläther sowie Benzol übergeht. Ist der entstandene Aldehyd ebenfalls flüchtig, so destilliert man auch ihn mit Wasserdampf über. Das gesamte Destillat wird in letzterem Falle mit Bisulfit behandelt und der reine Aldehyd gewonnen, wie dies bei der Kohlenoxydmethode beschrieben ist. Falls der Aldehyd nicht flüchtig ist, wird er aus dem Rückstande durch Abfiltrieren oder Ausschütteln mit Äther gewonnen. Zur Reinigung kann kann man den rohen Aldehyd in Bisulfit lösen und mit Schwefelsäure oder Soda wieder abscheiden.

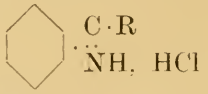
Unter Berücksichtigung der vorstehend gemachten Angaben gestaltet sich z. B. die **Darstellung von p-Oxybenzaldehyd aus Phenol** folgendermaßen:

Eine Mischung von 20 g Phenol, 20 g wasserfreier Blausäure und 30 g Benzol wird unter Kühlung durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz allmählich mit 30 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei unter Bildung von Aluminiumphenolat eine lebhafte Salzsäureentwicklung eintritt. Unter Anwendung eines gut wirkenden Rückflußkühlers erwärmt man dann das Reaktionsgemisch in Wasser von 100 unter gleichzeitiger Einleitung eines nicht zu lebhaften Stromes von trockner Salzsäure. Nach 4stündigem Erwärmen läßt man erkalten, gießt das Reaktionsgemisch vorsichtig in Eiswasser, welches man in etwas Salzsäure versetzt hat, und destilliert schließlich das Benzol sowie die Hauptmenge des unveränderten Phenols mit Wasserdämpfen über. Die im Destillierkolben zurückbleibende wäßrige Lösung wird sodann mit festem Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Man dampft schließlich einen Teil des Äthers ab und schüttelt den Rückstand mit Natriumbisulfitlösung längere Zeit gut durch. Der entstandene Oxyaldehyd wird sodann mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Abfiltrieren sowie Ausäthern des Filtrates gewonnen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt er scharf bei 116°.

Wie aus dem Folgenden ersichtlich, hat sich das Verfahren von der Blausäure auf Alkyl- und Aryl-cyanide übertragen und dadurch wesentlich erweitern und mannigfaltiger gestalten lassen.

17. *K. Hoesch gelangte zu den aromatischen Ketonen durch Einwirkung der aliphatischen und aromatischen Cyanide auf Phenole in Gegenwart von*

Chlorwasserstoff[1]). Als Zwischenprodukte entstehen hierbei die Ketimid-Hydrochloride:



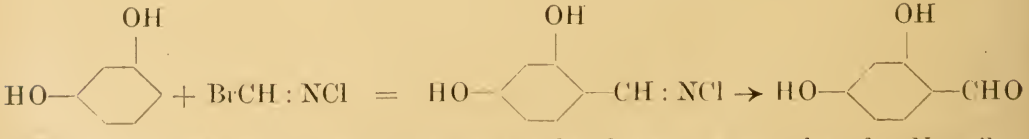
Zur **Ausführung der Reaktion** bringt man äquimolekulare Mengen[2]) von Phenol und Nitril in ätherische Lösung, fügt im Bedarfsfalle gepulvertes Chlorzink hinzu und leitet während mehrerer Stunden gut getrocknete Salzsäure durch die Mischung, wobei entweder feste Ausscheidung oder Ölbildung eintritt und das Lösungsmittel allmählich verjagt wird. Nach einiger Zeit nimmt man den Rückstand in Wasser unter Kühlung auf, schüttelt zwecks Entfernung unveränderter Ausgangssubstanzen mit Äther aus und verkocht zur Gewinnung der Ketone die mit Ammoniak neutralisierte Lösung $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang, wofern nicht die Isolierung des Ketimidsalzes eine reinlichere Verarbeitung zuläßt.

Darstellung von Resacetophenon. 5 g Resorcin und 3 g Acetonitril in 25 ccm trocknem Äther gelöst, werden mit 2 g gepulvertem Chlorzink versetzt. Beim Durchleiten von gut getrockneter Salzsäure erwärmt die Lösung sich schwach und nimmt das Zinkchlorid allmählich auf. Nach $^1/_2$ Stunde beginnt sie sich zu trüben, um alsbald zum dicken Brei zu erstarren. Ist die Ausscheidung zu Ende gekommen, so bewahrt man das Gefäß noch einige Stunden verschlossen auf. Dann löst man unter Kühlung in 25 ccm Wasser, schüttelt mit Äther durch und kocht die wässerige Lösung etwa $^1/_2$ Stunde lang. Beim Abkühlen reichliche Ausscheidung, welche mit dem durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnenen Rest etwa 4,8 g = 70% der Theorie ausmacht. Aus Wasser lange Nadeln vom Schmp. 144—145°.

Hinsichtlich der die Substitution bei dieser Reaktion beherrschenden Gesetzmäßigkeit lehren die untersuchten Fälle, daß der Säureest von der Hydroxylgruppe vornehmlich in die *para*-Stellung dirigiert, daß also bei den beiden *meta*-ständigen Dioxybenzolen ein *ortho-para*-substituiertes und nicht ein di-*ortho*-Keton gebildet wird. Dagegen ist für die Orientierung des Eintritts des Säurerestes — anders als es Gattermann bei der Aldehydbildung beobachtete — der Einfluß der methylierten Hydroxylgruppe fast ebenso stark wie der der freien. Wenn nämlich die Monomethyläther des Resorcins und des Orcins mit Acetonitril kondensiert werden, resultieren sowohl die *ortho*-, als auch die *para*-methylierten Ketone: Paeonol und Isopaeonol einerseits, Aceto-evernon und Iso-aceto-evernon andererseits, und zwar in annähernd gleicher Menge.

18. P. Karrer[3]) untersuchte die *Wirkung von Bromcyan auf mehrwertige Phenole*. Hierbei bilden sich in sehr guter Ausbeute die *Aldehyde*. Die Reaktion dürfte wie folgt verlaufen:

$$BrCN + HCl = BrCH:NCl$$



Diese Synthese der Oxyaldehyde hat vor der Gattermannschen den Vorteil voraus, daß an Stelle der wasserfreien Blausäure das leicht darstellbare Bromcyan benutzt werden kann.

---

[1]) K. Hoesch, B. *48*, 1122 (1915); *50*, 462 (1917).

[2]) Das bei 82° siedende Acetonitril ist bei längerer Reaktionsdauer im Überschuß anzuwenden.

[3]) P. Karrer, H. c. A. *2*, 89 (1919).

Darstellung von 2,4-Dioxybenzaldehyd (Resorcylaldehyd). Man leitet mehrere Stunden trocknen Chlorwasserstoff zu 10 g Resorcin, das mit 150 ccm absoluten Äther überschichtet und mit 3 g wasserfreiem Zinkchlorid und 5 g Bromcyan versetzt ist. Es scheidet sich ein krystallisiertes, stark chlorhaltiges Zwischenprodukt aus. Dieses wird mit Wasser verkocht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterläßt Resorcylaldehyd vom Schmelzpunkt 135°.

19. Eine weitere *Synthese aromatischer Aldehyde (und Nitrile)* wurde von R. Scholl[1]) in Gemeinschaft mit seinen Schülern ausgearbeitet. *Sie bedeutet eine interessante synthesische Verwendung des Knallquecksilbers.*

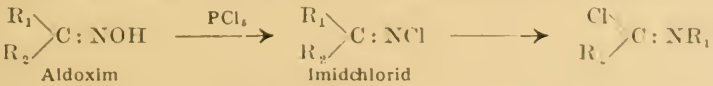
Bringt man Benzol mit Knallquecksilber und käuflichem Aluminiumchlorid zur Reaktion, so erhält man ein Gemisch von Synbenzaldoxim, Benzonitril und Benzaldehyd neben kleinen Mengen von Benzamid.

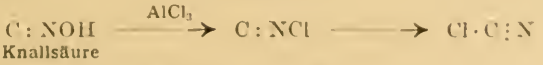
Für den Verlauf der Reaktion ist nicht nur die Beschaffenheit der anzuwendenden Mischung von Bedeutung, sondern auch die Reihenfolge, in welcher die wirksamen Reagenzien zur Anwendung gelangen.

Man erhält nämlich Benzaldoxim in einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie, auf das in Reaktion tretende Knallquecksilber berechnet, wenn man Knallquecksilber unter Benzol bei 40—45° mit einer innigen Mischung von sublimiertem Aluminiumchlorid mit krystallwasserhaltigem Chlorid ($AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$) und Aluminiumhydrat zusammenbringt. Das festgestellte Mischungsverhältnis der beiden Chloride entspricht der Bildung von Aluminiumoxytetrachlorid Al_2OCl_4, und es ist wohl in diesem Produkte die besondere Ursache des günstigen Reaktionsverlaufes zu erblicken. Das Aluminiumhydrat hat nur eine mechanische Wirkung, indem es ein Zusammenbacken der Pulvermischung unmöglich macht.

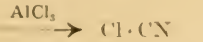
In dem Maße, wie das krystallwasserhaltige Aluminiumchlorid in der Pulvermischung vermindert wird, je mehr sich letztere also in ihrer Zusammensetzung von Aluminiumoxytetrachlorid entfernt und dem Aluminiumchlorid nahekommt, um so mehr geht die Nitrilausbeute auf Kosten des Aldoxims in die Höhe. Die Ausbeute an Benzonitril erreicht dann ihren höchsten Wert, nämlich an 80% der auf das angewandte Knallquecksilber berechneten theoretischen Menge, wenn man Benzol, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid in umgekehrter Reihenfolge zur Reaktion bringt wie bei der Synthese von Aldoximen, also das Aluminiumchlorid mit Benzol überschichtet und dann das Knallquecksilber in kleinen Portionen einträgt, wenn man mit anderen Worten bei einem steten Überschusse von Aluminiumchlorid arbeitet. In dieser Form kann die Reaktion also zur Darstellung aromatischer Nitrile verwendet werden.

Zur Erklärung der Nitrilbildung nimmt Scholl an, daß als Zwischenprodukt hier aus dem Knallquecksilber zunächst Chlorcyan entsteht, das den Reaktionsvermittler spielt, ähnlich wie die substituierten Imidchloride als Zwischenprodukte bei der Beckmannschen Umlagerung der Oxime durch Phosphorpentachlorid auftreten:

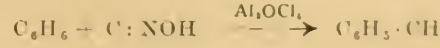




Von den beiden Vorgängen, der Bildung von Nitril,



die unter der Einwirkung von reinem, sublimiertem Aluminiumchlorid, und der Bildung von Aldoxim,



---

[1]) R. Scholl, B. *32*, 3492 (1899); *36*, 10, 322 (1903).

die schon unter Einwirkung von Aluminiumoxytetrachlorid erfolgt, verläuft der erste, wie die Beobachtung des Wärmeverlaufs zeigt, mit ungleich größerer Geschwindigkeit. Dementsprechend verschwindet bei ihm im Falle eines beständigen Überschusses an Aluminiumchlorid das Aldoxim unter den Reaktionsprodukten fast ganz.

Es sei noch erwähnt, daß die Reaktion bei den Benzolhomologen leichter eintritt und mit größerer Geschwindigkeit verläuft als beim Benzol selbst, und es entstehen — wohl aus diesem Grunde — bei Versuchen zur Synthese der homologen Benzaldoxime vorwiegend Nitrile, wenn man nicht die Wirkung der Pulvermischung dadurch abschwächt, daß man das wasserhaltige Aluminiumchlorid vermehrt.

Übrigens wird die praktische Bedeutung der Reaktion dadurch vermindert, daß bei den Benzolhomologen meist o- und p-Derivate nebeneinander entstehen, die infolge des geringen Unterschiedes in den Siedepunkten nur schwer getrennt werden können.

Günstiger scheinen die Verhältnisse bei den Phenolen zu liegen. Resorcin und sonstige Benzolderivate mit zwei metaständigen Hydroxylen, wie z. B. Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, werden unter Anwendung von Chlorwasserstoff und schon ohne Hilfe von Aluminiumchlorid in Aldoxime übergeführt, z. B.:

20. Die *aromatischen Ketone entstehen* außer nach den bei den aliphatischen Ketonen beschriebenen Reaktionen insbesondere *nach der Friedel-Craftsschen Methode durch Einwirkung von Säurechloriden auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid*:

$$C_6H_6 + CH_3 \cdot CO \cdot Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + HCl.$$

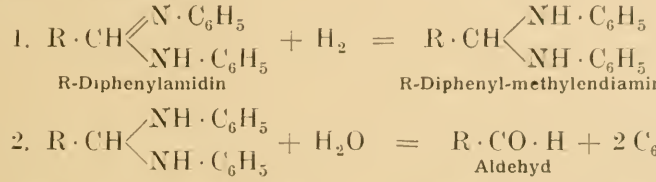
Wendet man an Stelle von Benzol Homologe desselben an, so tritt der Säurerest in die Parastellung zum Alkylreste. Ist diese besetzt, so sucht er die o-Stellung auf. An Stelle von Kohlenwasserstoffen können auch Phenoläther angewandt werden, welche sehr glatt reagieren. Auch hier tritt der Säurerest in die Para- und nur wenn diese besetzt ist in die Orthostellung.

$$\underset{\text{Phenolmethyläther}}{C_6H_5 \cdot OCH_3} + \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl} = p\text{-}C_6H_4(OCH_3)(COC_6H_5) + HCl.$$

Über die Darstellung von Benzophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ aus Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot COCl$, siehe Band II S. 448 und vergleiche Band II S. 646.

Außer den Benzolkohlenwasserstoffen und Phenoläthern sind auch Phenole der Reaktion zugänglich, die aber dann zweckmäßig in Nitrobenzollösung vorgenommen wird, welches die Ausbeute in diesen Fällen beträchtlich erhöht. Die Chloride zweibasischer Säuren können je nach den Arbeitsbedingungen entweder mit einem oder mit beiden Chloratomen reagieren und so Diketone oder Ketoncarbonsäuren erzeugen, so Kohlenoxychlorid, Oxalylchlorid usw. Über die Ausdehnung der Friedel-Crafts'schen Reaktion und die Verschiedenartigkeit ihres Verlaufs ist im Kapitel „Kondensation", Band II Seite 648—653 Näheres gesagt. Dortselbst finden sich auch weitere Arbeitsbeispiele.

19. Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde. Bei Arbeiten, die auf die Synthese von Riechstoffen gerichtet sind, kommt man oft in die Lage, hydroaromatische Carbonsäuren in ihre Aldehyde verwandeln zu müssen. Ein Verfahren hierzu ist von G. Merling[1]) ausgearbeitet worden. *Es besteht darin, daß man die Carbonsäuren nach bekannten Methoden in Diphenylamidine verwandelt, diese zu Diphenyl-methylendiaminbasen reduziert und die letzteren mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, wobei sie in Anilin und die gewünschten Aldehyde zerfallen. Der Vorgang wird durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:*



Die **Umwandlung der Carbonsäuren in die zugehörigen Diphenylamidine** wird mit Vorteil über die Säurechloride, Säureanilide und die aus letzterem und Phosphorpentachlorid leicht erhältlichen Phenylimidchloride bewirkt. Die durch gelindes Erhitzen im Vakuum von Phosphoroxychlorid befreiten Phenylimidchloride — meist dickliche, hellbraune Öle — werden unter Kühlung in die vierfach theoretische Menge Anilin eingetragen, das Öl zur Vollendung der Reaktion mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, alsdann in der achtfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst und in die siedende Lösung nach und nach die 3—10fach theoretische Menge Natrium eingetragen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird Alkohol und Anilin im Wasserdampfstrom übergetrieben und die Destillation unterbrochen, sobald eine Probe des übergehenden Öls, in verdünnter Salzsäure gelöst, beim Erhitzen durch Ausscheidung von Aldehyd sich trübt, ein Zeichen, daß kleine Mengen der Diphenylbase mit überzugehen beginnen. Die Hauptmenge der Methylendiaminbase bleibt mit wenig Anilin im Kolben als braune Ölschicht zurück. Sie wird von der alkalischen Lauge getrennt und ohne weitere Reinigung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom der Destillation unterworfen, wobei der Aldehyd als farbloses oder gelbliches Öl mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Reinigung der so gewonnenen Aldehyde kann meist durch Destillation im Vakuum erfolgen.

Dieses Verfahren eignet sich, wie erwähnt, vornehmlich zur Umwandlung hydroaromatischer Carbonsäuren in ihre Aldehyde. Die Ausbeute an letzteren schwankt hier zwischen 50 und 80% der berechneten Menge. Einer allgemeineren Anwendbarkeit aber als Darstellungsmethode für Aldehyde ist die Methode in ihrer gegenwärtigen Form nicht fähig.

21. *Umwandlung gesättigter Fettsäuren* ($R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$) *in Ketone* ($R \cdot CO \cdot CH_3$). An einer größeren Zahl von Beispielen hat Dakin[2]) gezeigt, daß Fettsäuren durch Wasserstoffsuperoxyd zu den Ketonen der nächst niederen Reihe abgebaut werden können. Zur Ausführung der Reaktion kocht man die neutralisierte Lösung der Säure mit viel überschüssigem 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, destilliert das Keton oder isoliert es aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch. Die Identifizierung kann am besten durch das p-Nitrophenylhydrazon bewirkt werden.

Präparativ ist die Methode kaum verwendbar, da nur 5—10% Keton entstehen.

[1]) G. Merling, B. *41*, 2061 (1908).
[2]) H. D. Dakin, Am. *44*, 41; C. *1910*, II, 553.

22. *Säurecyanid-Synthese.* Die von Claisen entdeckte Synthese aromatischer Säurecyanide[1]) besteht in der Einwirkung von Säurechloriden auf wasserfreie Blausäure in ätherischer Lösung:

$$R \cdot CO \cdot Cl + HCN = R \cdot CO \cdot CN + HCl,$$

wobei als säurebindendes Mittel Pyridin in Anwendung kommt.

Die Säurecyanid-Synthese kann auch zur Umwandlung der Phenoläthercarbonsäuren in die entsprechenden Aldehyde benutzt werden[2]).

Die nach obiger Reaktion aus den Säurechloriden gewonnenen Cyanide (I):

$$R \cdot CO \cdot Cl \rightarrow I\ R \cdot CO \cdot CN \rightarrow II\ R \cdot CO \cdot COOH \rightarrow III\ R \cdot C : N \cdot R \rightarrow IV\ R \cdot CHO,$$

werden durch kalte, rauchende Salzsäure recht glatt zu den entsprechenden α-Ketonsäuren (II) verseift. Die Ketonsäuren gehen nach dem Verfahren von Bouveault[3]) durch Erhitzen mit Anilin unter Wasser- und Säureabspaltung in Schiffsche Basen (III) über, welche durch verdünnte Säuren in Aldehyde (IV) gespalten werden. Die Umwandlung wurde bei der Anissäure, Dimethylgentisinsäure, Veratrumsäure und Trimethylgallussäure durchgeführt. Dieses Verfahren ist zwar immer noch umständlich, aber die einzelnen Phasen verlaufen in den bisher untersuchten Fällen mit befriedigender Ausbeute. Man kann auf diesem Wege zu solchen Aldehyden gelangen, die nach den allgemeinen Aldehydsynthesen nicht zugänglich sind.

Ausführung des Verfahrens. Die Kondensationen werden im allgemeinen so ausgeführt, daß man das Säurechlorid, in der zehnfachen Menge absoluten Äthers löst, mit einem großen Überschuß an wasserfreier Blausäure versetzt und dann getrocknetes Pyridin in reichlicher Menge nach und nach hinzufügt. Die Reaktionsmasse wird dann über Nacht stehen gelassen. Je nach den Löslichkeitsverhältnissen scheidet sich das Cyanid am anderen Tage aus, oder es bleibt ganz oder teilweise in Lösung. Im ersten Falle wird durch Filtration die ausgeschiedene Masse getrennt, im letzten Falle dagegen wird der größte Teil des Äthers vorsichtig abgedampft und der Rückstand in viel Wasser gegossen, wobei das Cyanid ausfällt. Das so erhaltene Rohprodukt wird hierauf gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Die Krystallisation erfolgt aus einem indifferenten Lösungsmittel.

Darstellung von Veratrumaldehyd. Aus 25 g Veratroylchlorid[4]), 250 ccm absolutem Äther, 20 g Blausäure und 30 g Pyridin werden 18 g 3,4-Dimethoxybenzoylcyanid erhalten. Aus heißem Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bis 116—117° schmelzen.

5 g Cyanid werden mit 20 g rauchender Salzsäure 10 Tage lang stehen gelassen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert 0,15 g eines amidartigen Zwischenkörpers, der aus Benzol in Nadeln vom Fp. 147—148° krystallisiert. Daneben erhält man 3,8 g der 3,4-Dimethoxyphenyl-glyoxylsäure, die aus Benzol in Nadeln vom Fp. 138—139° krystallisiert.

3 g der Ketocarbonsäure liefern beim Erhitzen mit Anilin und darauffolgender Spaltung des Anils 1,4 g Veratrumaldehyd, der aus Ligroin und Benzol in Nadeln vom Schmp. 43° krystallisiert.

---

[1]) Claisen, B. *31*, 1023 (1898). [2]) F. Mauthner, B. *42*, 188 (1909).
[3]) Bouveault, Bull. soc. chim. [3], *15*, 1014 (1896); *17*, 363, 366, 940 (1897).
[4]) St. v. Kostanecki und J. Tambor, B. *39*, 4023 (1906).

23. *Reduktion von Carbonsäuren mit Natriumamalgam bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure*[1]). Salicylsaures Natrium wird mit großer Leichtigkeit in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert, wenn man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure arbeitet.

Die Ausbeute an Aldehyd ist um so größer, je vollständiger er der weiteren Einwirkung des Amalgams entzogen wird, was am besten durch Zusatz eines aromatischen Amins (insbesondere des p-Toluidins) zur Reduktionsflüssigkeit erreicht wird. Es bildet sich dann eine schwer lösliche Schiffsche Base.

Darstellung von Salicylaldehyd aus Salicylsäure. 15 g Salicylsäure werden mit ca. 5,5 g Soda genau neutralisiert und auf 1 l verdünnt, dann 18 g p-Toluidin heiß darin gelöst, unter starkem Umrühren erkalten gelassen (feinkrystallinische Ausscheidung) und 250 g Kochsalz zugegeben. Man bringt nun in die Suspension 15 g Borsäure und trägt unter starkem Umrühren 330—340 g 2%iges Natriumamalgam allmählich ein, wobei die Lösung durch Borsäurezusatz (im ganzen noch ca. 120 g) stets schwach sauer gehalten werden soll. Die Reduktion ist beendet, wenn eine abfiltrierte Probe beim Ansäuern keine Salicylsäure mehr ausscheidet.

Die Suspension färbt sich in dem Maße, als man Amalgam zusetzt, mehr und mehr gelb infolge Bildung der Schiffschen Base. Schließlich wird diese abgesaugt und nach Zusatz von verdünnter Säure im Wasserdampfstrom destilliert. Es geht Salicylaldehyd über und Toluidinsalz bleibt zurück. Ausbeute ca. 7,5 g Salicylaldehyd.

24. *Elektrolytische Reduktion von aromatischen Carbonsäuren zu Aldehyden. Die unter 19. geschilderte Reaktion läßt sich auch für die elektrolytische Gewinnung von Aldehyden verwerten*[2]).

Verwendet man eine Quecksilberkathode und sendet den Strom durch die wäßrige Lösung von Borsäure und Natriumsalzen, z. B. benzoësaurem Natrium, so bildet sich an der Kathode Natriumamalgam, das in gleicher Weise wie festes Amalgam auf die borsaure Natriumbenzoatlösung unter Aldehydbildung einwirkt. Die Lösung muß stets borsauer gehalten und der entstandene Aldehyd sofort der weiteren Reduktionswirkung entzogen werden. Man arbeitet deshalb ohne Diaphragma, hält die Flüssigkeit durch ein Rührwerk fortwährend in Bewegung und überschichtet die wäßrige Lösung mit Benzol. Es entsteht eine Emulsion, und der Aldehyd wird in dem Maßstab, wie er sich bildet, von diesem Lösungsmittel aufgenommen.

Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoesäure. Als Elektrolysierzelle dient ein Filtrierstutzen von 10 cm Durchmesser; dessen Boden ist ca. 1 cm hoch mit Quecksilber überschichtet, das als Kathode verwendet wird. Die Stromzufuhr geschieht durch einen Platin- oder Kupferdraht, der durch ein Glasrohr isoliert ist, so daß er mit der Nähe der Wandung des Filtrierstutzens angebracht ist. In der Mitte befindet sich ein gut wirkendes Flügelrührwerk. Der Filtrierstutzen wird während der Dauer der Operation durch Einstellen in Wasser gekühlt.

Für die Erzielung einer guten Ausbeute ist es erforderlich, da das Quecksilber einen gewissen Natriumgehalt aufnimmt, ehe das entstandene Natriumamalgam durch Wasser zersetzt wird, daß es von Anfang an etwas Amalgam enthält, was dadurch bewirkt werden kann, daß man vorerst eine Natriumsulfatlösung elektrolysiert; für weitere Versuche kann das amalgamhaltige Quecksilber vom erstenmal ohne weiteres verwendet werden.

In den Filtrierstutzen bringt man eine Lösung von 15 g Benzoesäure, die mit Natronlauge neutralisiert und mit Wasser auf 250 ccm verdünnt werden, 15 g Borsäure und 15 g Natriumsulfat und überschichtet diese mit 100 ccm Benzol.

---

[1]) H. Weil, B. *41*, 4147 (1908), D. R. P. Nr. 196239, übertragen auf Farbenfabriken, Elberfeld. [2]) C. Mettler, B. *41*, 4148 (1908).

Das Rührwerk wird in Bewegung gesetzt; man leitet den Strom in einer Stärke von 1,5—2 Ampère durch die Flüssigkeit; während der ganzen Dauer der Elektrolyse soll das Gemisch als weiße Emulsion erscheinen.

Nach Zufuhr von 8—9 Ampèrestunden unterbricht man, trennt die Lösung vom Quecksilber und treibt das Benzol und den Aldehyd mit Wasserdampf über; man schüttelt aus, reinigt den Extrakt durch Behandeln mit Bicarbonatlösung, trocknet über Natriumsulfat und destilliert; man erhält so völlig reinen Aldehyd vom Kp. 179°.

In analoger Weise läßt sich aus Natriumsalicylat der bei 196° siedende Salicylaldehyd gewinnen.

25. K. W. Rosenmund[1]) hat gezeigt, daß Säurechloride durch Einwirkung von Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium und anderen Katalysatoren in einem indifferenten Lösungsmittel von geeignetem Siedepunkt in guter Ausbeute in Aldehyde übergeführt werden können. Dieses Verfahren ist von allgemeinerer Anwendbarkeit als die im vorhergehenden erwähnten Bildungsweisen, die von Säuren oder ihren einfachen Derivaten (Anhydriden, Lactonen, Amiden, Chloriden) direkt ausgehen.

Benzaldehyd aus Benzoylchlorid. 5 g Benzoylchlorid, gelöst in 25 ccm trocknem Xylol, werden in einen Rundkolben, der mit einem Kühler mit langem Kühlrohr versehen ist, durch das ein dünnes Glasrohr bis auf den Boden reicht, gebracht und nach Zugabe von 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator unter Durchleiten von Wasserstoff und häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Man erhält das Lösungsmittel im mäßigen Sieden, bis am Kühlerrande ein auf einen Glasstab gebrachter Tropfen Ammoniak keine Salmiaknebel mehr erzeugt. Es wird nun abfiltriert, mit Xylol nachgewaschen und die Xylollösung mit konzentrierter Bisulfitlösung geschüttelt. Die abfiltrierte und getrocknete Verbindung beträgt 7,3 g = 97% der Theorie. Vgl. Bd. II S. 242.

26. Ganz gute Ergebnisse hat man auch bei der Überführung von Säuren in Aldehyde auf indirektem Wege. *So kann man in den Imidchloriden den Austausch des Chlors gegen Wasserstoff leicht durch Zinnchlorür in ätherischer Lösung bewirken*[2]). Es entstehen Verbindungen, die wahrscheinlich *Zinndoppelsalze der Schiffschen Basen* sind und sich durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in die entsprechenden Aldehyde und Anilinsalze spalten lassen. Die Methode ist bis jetzt insbesondere auf *aromatische Säuren* angewandt worden.

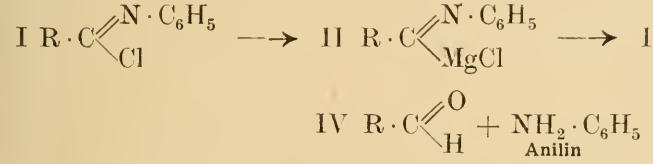
Benzaldehyd aus Benzoesäure. Reines Zinnchlorür wird mehrere Tage im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. 70 g (4 Mol.) vollkommen trocknes, fein zerriebenes Zinnchlorür übergießt man mit 350 ccm wasserfreiem Äther und leitet so lange trocknen Chlorwasserstoff ein, bis das Salz gerade in Lösung gegangen ist. Zu dieser Lösung fügt man 25 g (1 Mol.) frisch dargestelltes Benzanilid-imidchlorid in 200 ccm trocknem Äther und schüttelt um. Nach einigen Minuten teilt sich das Reaktionsgemisch in zwei klare Schichten, eine hellgelbe oben und eine dickflüssige, dunkelgelbe unten. Aus der unteren Schicht scheiden sich nach weiterem Schütteln gelbe Krystalle des Zinndoppelsalzes aus, die sich rasch vermehren, so daß die Schicht bald krystallinisch fest wird. Nach 2stündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit trocknem Äther nach. Die Ausbeute beträgt 46 g. Das Zinndoppelsalz bildet ein leuchtend zitronengelb gefärbtes Krystallmehl und schmilzt bei 165° (unkorr.) zu einer schaumigen Masse zusammen, die sich erst beim weiteren Erhitzen über 200° unter Blasenwerfen in eine rotbraune Flüssigkeit verwandelt. Zur Spaltung des Zinndoppelsalzes werden 40 g in einem Rundkolben mit 50 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Der Wasserdampfdestillation unterworfen, wird das Salz durch den heißen Wasserdampf leicht zersetzt und der Benzaldehyd geht mit den Wasserdämpfen über. Nach etwa ½ Stunde ist alles Öl übergetrieben. Es wird in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert; man erhält so 10,5 g reinen Benzaldehyd vom Sdp. 179°, die Ausbeute ist demnach so gut wie quantitativ.

[1]) K. W. Rosenmund, B. *51*, 585 (1918).

[2]) A. Sonn und E. Müller, B. *52*, 1927 (1919).

27. *Eine weitere Methode zur Umwandlung der Carbonsäuren in ihre Aldehyde scheint durch Anwendung der Organomagnesiumverbindungen ermöglicht zu werden*[1]).

Bei den aus den Säuren erhältlichen Imidchloriden (I) reagiert das Chloratom mit Magnesium. Durch Zersetzung der Magnesiumverbindungen (II) mit Wasser erhält man Schiffsche Basen (III), die sich leicht in Aldehyde spalten lassen; mit Säuren kann man aus ihnen direkt Aldehyde (IV) erhalten:

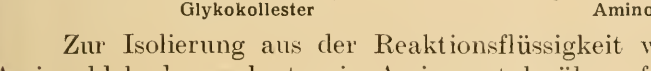


Die Reaktion ist wegen der Unbeständigkeit der meisten aliphatischen Schiffschen Basen von beschränkter Bedeutung.

Durchgeführt wurde sie bis jetzt nur bei dem **Benzanilidimidchlorid.** In ätherischer Lösung reagiert diese nicht mit Magnesium, in reiner Essigesterlösung nach Zusatz von Jod dagegen äußerst heftig; man setzt daher zweckmäßig Essigester der Benzol- resp. Ätherlösung zu und kocht einige Zeit. Nach dem Schütteln mit Wasser und Abdampfen entzieht man dem Rückstand mit Petroläther das Benzyliden-anilin, oder man versetzt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und treibt den gebildeten Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Ausbeute ca. 40—45%.

Aminoaldehyde.

28. *Reduktion von Aminosäureestern zu Aminoaldehyden*[2]). *Die Verwandlung von Aminosäuren in Aminoaldehyde gelingt auf einem kleinen Umwege, der über die durch die Peptidforschung allbekannten Aminosäureester führt.* Die Reduktion führt man am besten mit Natriumamalgam aus; sie vollzieht sich z. B. für den Glykokollester nach folgender Gleichung:



Zur Isolierung aus der Reaktionsflüssigkeit werden die entstandenen Aminoaldehyde am besten in Aminoacetale übergeführt, aus denen man sie durch starke Salzsäure wiedergewinnt.

Darstellung von Aminoacetal. Eine Lösung von 20 g Glykokollesterchlorhydrat in 200 ccm Wasser wird in einer Kältemischung bis zum Gefrieren abgekühlt, dann 28 g Natriumamalgam von 2½% zugegeben und kräftig geschüttelt. Das Amalgam wird sofort verbraucht ohne Entwicklung von Wasserstoff. Zur Neutralisation des entstandenen Alkalis fügt man nun 5 n-Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, wofür ungefähr 8 ccm ausreichen. Die Flüssigkeit wird wiederum bis zum Gefrieren abgekühlt dann abermals 28 g Natriumamalgam zugefügt, kräftig geschüttelt und nachträglich mit derselben Salzsäure schwach angesäuert. In dieser Weise fährt man fort, bis 200 g Natriumamalgam verbraucht sind; während der zweiten Hälfte der Operation wird viel Wasserstoff entwickelt.

Da durch weiteren Zusatz von Amalgam das Reduktionsvermögen der Flüssigkeit nicht wächst, so wird die Operation unterbrochen und die Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt. Da der salzsaure Aminoaldehyd in saurer Lösung beständiger ist, als

---

[1]) Staudinger, B. *41*, 2217 (1908).

[2]) C. Neuberg, B. *41*, 956 (1908); E. Fischer und Mitarbeiter, B. *41*, 1019 (1908); A. *365*, 7 (1909).

in neutraler, so sättigt man etwa $^1/_{10}$ der Lösung unter starker Abkühlung mit Salzsäure, gibt sie zu der Hauptmenge zurück und verdampft dann unter 10—15 mm Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 50° steigt, fast bis zur Trockne. Der Rückstand wird mit 200 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, vom Kochsalz abfiltriert und die Lösung unter guter Abkühlung mit Salzsäure gesättigt. Bei mehrstündigem Stehen bei 0° fällt eine große Menge Glykokollesterchlorhydrat aus, das abgesaugt wird. Nachdem zwei solcher Portionen vereinigt sind, verdampft man das Filtrat wieder unter stark vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° steigt, bis auf ein kleines Volumen, fügt 100 ccm absoluten Alkohol hinzu und wiederholt die Veresterung. Bei längerem Stehen bei niederer Temperatur scheidet sich abermals Glykokollesterchlorhydrat ab, dessen Gesamtmenge ungefähr die Hälfte des Ausgangsmaterials beträgt. Das alkoholische Filtrat wird abermals unter sehr geringem Druck aus einem Bade von 30—35° ziemlich stark eingeengt. Nimmt hierbei die Flüssigkeit ein stärkeres Reduktionsvermögen an, was durch eine partielle Verseifung des Aminoacetals leicht eintreten kann, so ist es nötig, wieder mit etwas Alkohol und Salzsäure zu acetalisieren und dann abermals in vorsichtiger Weise einzuengen. Zur Trockne zu verdampfen ist jedenfalls zum Schluß der Operation nicht mehr ratsam. Man kühlt nun die sehr konzentrierte, alkoholische Lösung, aus der wieder eine nicht unerhebliche Menge Glykokollesterchlorhydrat ausgeschieden ist, in einer Kältemischung ab, und fügt allmählich recht starke Natronlauge im Überschuß hinzu. Dadurch wird Aminoacetal zugleich mit Glykokollester und Alkohol als ölige Schicht ausgeschieden. Der Glykokollester wird aber beim kräftigen Schütteln sehr bald von dem überschüssigen Alkali verseift, während das Aminoacetal dagegen beständig ist. Man fügt noch einen Überschuß von gepulvertem Ätznatron hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln 1—2 Stunden stehen, nimmt dann die braungefärbte ölige Schicht mit nicht zu viel reinem Äther auf und läßt die ätherische Lösung mit gepulvertem, festem Ätznatron 12 Stunden stehen. Jetzt wird die ätherische Lösung abgegossen, wenn nötig wegen des Wassergehaltes nochmals mit festem Alkali behandelt, dann abfiltriert und schließlich unter geringem Druck der Äther und der größte Teil des Alkohols aus einem Bad von 20° verdampft. Der Rückstand enthält noch Alkohol und Wasser; um dieses zu entfernen, wird mit viel Bariumoxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade behandelt und nach mehrstündigem Stehen darüber unter 15—20 mm Druck aus dem Wasserbade destilliert. Das Destillat muß nochmals 12 Stunden mit Bariumoxyd stehen und wird dann wieder unter 15—20 mm Druck fraktioniert destilliert. Bis zur Badtemperatur von 45° geht der noch vorhandene Alkohol mit etwas Aminoacetal über; er gibt bei nochmaliger Fraktion unter gewöhnlichem Druck nahezu 1 g fast reines Aminoacetal. Von 60—90° Badtemperatur destilliert eine Fraktion, die fast reines Acetal ist; ihre Menge betrug 5,5 g, so daß die Gesamtausbeute an fast reinem Aminoacetal auf 6,5 g steigt. Für die angewandten 40 g Glykokollesterchlorhydrat entspricht das nahezu 17% der Theorie.

Zur Umwandlung in den Aldehyd werden 1,4 g Acetal in 8 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19), die durch eine Kältemischung gekühlt ist, langsam eingetragen und die klare Mischung bei Zimmertemperatur 6 Stunden aufbewahrt. Wenn dann die Flüssigkeit im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Phosphorpentoxyd verdunstet wird, bleibt der Aldehyd als Sirup zurück.

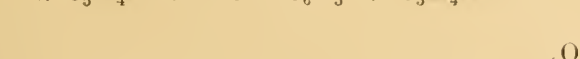
α-Pyridyl-aldehyd.

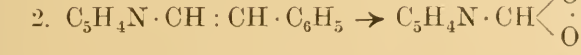
29. Kaufmann und Vallette[1]) haben gezeigt, daß sich α-Picolinjodmethylat nach der Sachsschen Reaktion mit Nitrosodimethylanilin kondensieren läßt, woraus bei der Spaltung auf etwas umständlichem Wege Pyridyl-aldehyd gewonnen wird.

Nach Lénart[2]) kann man aus Picolyl-Kondensationsprodukten, wie $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot CH_3$ oder $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ durch Ozon den α-Pyridyl-aldehyd gewinnen. So kann der Aldehyd verhältnismäßig leicht aus α-

[1]) Kaufmann und Valette, Ber. *45*, 1742 (1912); *46*, 55 (1913); vgl. auch Engler und Kiby, Ber. *22*, 599 (1889). [2]) G. Lénart, Ber. *47*, 808 (1914).

Stilbazol durch Spaltung des Ozonids bereitet werden. Wie es scheint, geht die Reaktion bei der Spaltung des Ozonids wie folgt vor sich:





Die vorübergehend gebildeten Peroxyde lagern sich dann in die Säuren um.

Pyridyl-2-methanal. α-Stilbazol wird in der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit gewaschenem, schwachem (6—8%igem) Ozon behandelt. Die Dauer der Ozonisation beträgt pro Gramm Stilbazol ca. 2 Stunden. Sobald Bromwasser nicht mehr entfärbt wird, ist die Reaktion zu Ende. Die erhaltene Lösung wird, um etwa vorhandenes Ozonid zu zersetzen, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird im Vakuum bei 40—50° zur Trockne verdampft; Benzaldehyd geht mit der Salzsäure über. Man äthert aus und nimmt den Rückstand in Wasser auf, übersättigt mit Kaliumcarbonat und bläst den in Freiheit gesetzten Pyridyl-aldehyd mit Wasserdampf ab.

Das Destillat versetzt man mit überschüssiger Salzsäure und dampft im Vakuum bis zur Krystallisation ein. Aus dem salzsauren Salz wird der Aldehyd durch eine konzentrierte Lösung von Pottasche wieder in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Ausbeute an rohem Aldehyd beträgt aus 70 g Stilbazol 11 g oder 27%. α-Pyridyl-aldehyd siedet konstant bei 62—63° (Quecksilberfaden ganz im Dampf unter 13—14 mm Druck und 180° bei 750 mm.

Er bildet eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit stechendem, charakteristischem Geruch.

Aminoketone.

30. *S. Gabriel*[1]) *hat ein allgemeines Verfahren ausgearbeitet, das sich zur Darstellung von Salzen der Aminoketone der Formel* $C_6H_5CO \cdot (CH_2)_x \cdot NH_2$ *verwerten läßt. Es besteht darin, daß man Phthaliminofettsäuren* $HO \cdot CO \cdot (CH_2)_x \cdot N : C_8H_4O_2$ *in die zugehörigen Chloride* $Cl \cdot CO \cdot (CH_2)_x \cdot N : C_8H_4O_2$ *verwandelt, diese mit Benzol unter Zusatz von Chloraluminium kondensiert zu* $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_x \cdot N : C_8H_4O_2$ *und aus dem Produkt die Phthalsäure mittels Salzsäure hydrolytisch abspaltet.*

Darstellung des salzsauren α-Amino-acetophenons aus Brom-acetophenon und Phthalimidkalium. Man kocht 61 g Bromacetophenon (rohes, aus 50 g Acetophenon nach Möhlau[2]) hergestellt) in 500 ccm Alkohol mit 60 g Phthalimidkalium 3 Stunden unter Rückfluß, kühlt dann mit Eis, setzt 150 ccm Wasser zur Lösung des mitabgeschiedenen Bromkaliums hinzu, filtriert und wäscht erst mit Alkohol, dann mit Wasser das abgeschiedene Phenacylphthalimid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_8H_4O_2 =$ 60 g, d. h. 54% der Theorie. Dies wird durch Lösen in der berechneten Menge alkoholischem Kali und Fällen der verdünnten Lösung mit Salzsäure in die zugehörige Aminosäure verwandelt, abfiltriert und durch 1½stündiges Kochen mit 600 ccm 20%iger Salzsäure gespalten, wobei etwa 10 g Imid regeneriert werden, die bei der abgeschiedenen Phthalsäure verbleiben. Das Filtrat gibt nach dem Eindampfen, Lösen in wenig Wasser, Filtrieren und Fällen mit starker Salzsäure 17 g Chlorhydrat, d. h. 62% der Theorie bezogen auf Phthalverbindung oder 24% bezogen auf Acetophenon.

Über die *Beständigkeit der freien Aminoketone* geben die nachfolgenden Bemerkungen Aufschluß.

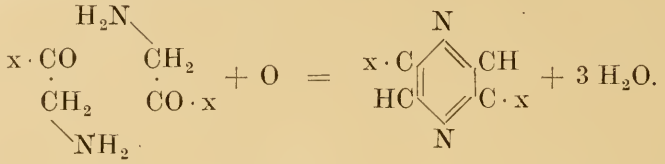
Die α-Aminoketone sind im freien, isolierten Zustand unbekannt;

---

[1]) S. Gabriel, B. *40*, 2649 (1907); *41*, 1127, 2010, 2014 (1908).

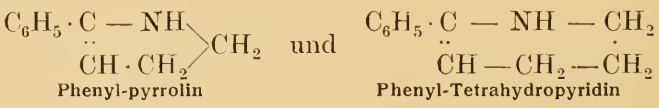
[2]) Möhlau, B. *15*, 2645 (1882).

sie fallen, wenn man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt, mehr oder minder leicht der Oxydation und Kondensation zu disubstituierten Pyrazinen anheim. gemäß der Gleichung:



In der Reihe der β-Aminoketone kann man, wie das Beispiel des Diacetonamins $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ zeigt, die freie Base isolieren; sie ist eine stark alkalische, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit. Auch das β-Aminopropiophenon, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist mit Kali als Öl abscheidbar und zerfällt beim Kochen der alkalischen Lösung unter Bildung von Ammoniak.

Aus den Phthalverbindungen sowohl der γ- wie der δ-Aminoketone $C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ gehen bei der Hydrolyse nicht die entsprechenden Aminoketone $H_2N \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $H_2N \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ hervor. sondern die um 1 Mol. Wasser ärmeren cyclischen Basen



Phenyl-pyrrolin — Phenyl-Tetrahydropyridin

Dagegen ist das ε-Amino-Caprophenon $H_2N \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, in dem die Gruppen NH_2 und CO also durch fünf Methylengruppen voneinander getrennt sind, beständig.

2. Erkennung.

1. *Da die Aldehyde sehr leicht oxydierbare Körper sind, üben sie verschiedene Reduktionswirkungen aus, die zu ihrem Nachweis dienen können.* So tritt beim Versetzen mäßig verdünnter Aldehydlösungen mit ammoniakalischer Silberlösung ein mehr oder weniger schöner Silberspiegel auf, dessen Bildung man durch ganz gelindes Erwärmen beschleunigen kann[1]). Die Aldehyde der Fettreihe, nicht aber die aromatischen Aldehyde, reduzieren Fehlingsche Lösung sehr lebhaft unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul. Es braucht wohl kaum hervorgehoben werden, daß diese Reaktionen nicht eindeutig sind, da auch andere reduzierende Körper dieselben bewirken können.

2. Besonders wertvoll erscheint zurzeit zur Prüfung der Frage, ob ein wahrer Aldehyd vorliegt oder nicht, *die Reaktion von Angeli*[2]). Sie besteht darin, daß ein Aldehyd mit Nitrohydroxylaminsäure und allen anderen Nitroxyl abgebenden Substanzen in die Hydroxamsäure der zugehörigen Säure übergeführt wird, welche man durch charakteristische Reaktionen identifizieren kann.

---

[1]) Man vgl. auch Tollens. B. *14*, 1950 (1881); *15*, 1635, 1828 (1882).
[2]) Angeli, Gazz. chim. Ital. *34*, I, 50 (1904).

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R\cdot C(:O)\cdot H} + \underset{\text{Nitroxyl}}{NOH} = \underset{\text{Hydroxamsäure}}{R\cdot C(:NOH)\cdot OH}.$$

Die so entstandenen Hydroxamsäuren werden leicht durch Farbenreaktionen, welche sie mit Eisenchlorid oder Kupferacetat geben, erkannt. Ein Zeichen für die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist z. B., daß zwei Tropfen des Destillationswassers von Kirschlorbeer noch sehr deutlich die Reaktion von Benzaldehyd zeigen.

Da Ketone diese Reaktion nicht zeigen, so gestattet sie auch die Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen.

3. *Ein Reagens auf Aldehyde, besonders Formaldehyd, stellt Feder*[1]) *in folgender Weise dar*: 20 g Quecksilberchlorid werden zu 1 l in Wasser aufgelöst, ferner werden 100 g Natriumsulfit und 80 g Ätznatron ebenfalls zu 1 l in Wasser gelöst. Beim Gebrauch werden gleiche Volumina beider Lösungen gemischt, und zwar wird die alkalische Sulfitlösung unter Umschwenken schnell zu der Quecksilberlösung hinzugefügt. Es resultiert eine völlig klare Lösung, in der einigermaßen beträchtliche Mengen Aldehyd augenblicklich eine Abscheidung von metallischem Quecksilber hervorrufen. Es geben z. B. 0,05 mg Formaldehyd in 10 ccm Reagens nach 1—2 Minuten noch eine recht deutliche Reaktion. Mit Ammoniumsalzen gibt die Quecksilberlösung allerdings auch einen Niederschlag, doch ist derselbe weiß gefärbt und mit dem durch Aldehyde erzielten grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber nicht zu verwechseln. Wie Aldehyde verhält sich natürlich auch Traubenzucker. Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyd läßt sich die Reaktion nach den Versuchen von Feder ebenfalls verwenden, wenn man das abgeschiedene metallische Quecksilber vorsichtig abfiltriert, auswäscht und im trockenen Luftstrom vom Wasser befreit.

4. *Fuchsinschweflige Säure*, das ist eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von reinem Rosanilin, wird durch Aldehyde intensiv rot bis violett gefärbt. Am einfachsten läßt sich das Reagens darstellen durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine 0,025%ige Lösung eines Rosanilinsalzes[2]); es ist um so empfindlicher, je geringer der Überschuß an Schwefeldioxyd ist. Ist die zu prüfende Substanz flüssig, so werden einige Tropfen derselben mit 1—2 ccm Reagens durchgeschüttelt; feste Substanzen werden in fein gepulvertem Zustand mit demselben übergossen. In kurzer Zeit tritt die Färbung ein.

5. Noch empfindlicher als diese Farbenreaktion ist diejenige mittels *Diazobenzolsulfosäure*[3]). Reine, krystallisierte Diazobenzolsulfosäure wird in etwa 60 Teilen kalten Wassers und wenig Natronlauge gelöst, hierauf die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und wenig Natriumamalgam zugefügt. Ist ein Aldehyd zugegen, so zeigt sich nach 10—20 Minuten eine rotviolette, dem reinen Fuchsin ähnliche Färbung. Sie ist z. B. beim Benzaldehyd noch in der Verdünnung 1 : 3000 wahrzunehmen.

6. *Reaktion mit Resorcin*[4]). Einige Tropfen der flüssigen Substanz oder eine konzentrierte alkoholische Lösung derselben werden mit einer alkoho-

[1]) Feder, Arch. d. Pharm. *245*, 25 (1907).
[2]) Schiff, Z. (1887) 175; Caro, B. *13*, 2342 (1880).
[3]) E. Fischer und Penzoldt, B. *16*, 657 (1883).
[4]) Michael u. Ryder, B. *19*, 1389 (1886).

lischen Lösung von Resorcin und einer Spur Salzsäure versetzt und 1 Minute lang gekocht. Wenn man nun das Produkt in Wasser gießt und ein Niederschlag entsteht, so enthält die untersuchte Substanz die Aldehydgruppe.

7. Als Farbenreaktion auf aliphatische Ketone kann die *Bildung der Bromnitrosokörper aus Ketoximen* benutzt werden[1]), da die blaue Farbe der Bromnitrosokohlenwasserstoffe noch in großer Verdünnung sichtbar ist. Man braucht hierfür eine ca. 10%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung, eine ca. 5%ige Natronlauge, Pyridin, Äther, Wasserstoffsuperoxydlösung und Bromwasser. Die zu prüfende Lösung, welche möglichst neutral sein soll, wird im Reagenzglas mit je einem Tropfen der Hydroxylamin- und Natriumhydratlösung versetzt. Nach Zugabe eines größeren Tropfens Pyridin und Überlagerung einer dünnen Ätherschicht wird langsam unter Umschütteln so lange Bromwasser zugegeben, bis der Äther sich deutlich gelb bzw. grün gefärbt hat. Diese Gelbfärbung rührt von den Einwirkungsprodukten des Broms auf das Pyridin her und zeigt an, daß ein Überschuß von Brom vorhanden ist. Da jedoch die gelbe Farbe die blaue der eventuell gebildeten Bromnitrosoverbindung verdeckt, so fügt man nunmehr einen Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, welche beim Schütteln die gelben Pyridinverbindungen sofort zerstört, die Nitrosokörper aber in keiner Weise beeinflußt. Eine bleibende Blaufärbung des Äthers zeigt also an, daß Bildung einer Bromnitrosoverbindung stattgefunden hat, und daß die geprüfte Lösung ein Keton oder eine andere, die Ketongruppe in sich bergende Verbindung enthält. Acetessigester und Oxalessigester z. B. geben die Reaktion, während sie z. B. bei Acetophenon und Campher ausbleibt. Die Empfindlichkeit der Probe ist eine recht große, und sie wird durch das Vorhandensein auch von viel Alkohol nicht verringert. So gibt eine Lösung, welche 1 Teil Aceton auf 5000 Teile Wasser enthält, die Reaktion noch sehr deutlich.

8. *Additionsreaktionen der Aldehyde und Ketone.* Eine große Anzahl von Umsetzungen, welche Aldehyde und Ketone gemeinsam haben, beruhen auf der großen Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe $>CO$, die sich vor allem in dem stark ausgesprochenen Additionsvermögen äußert. Es ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß die doppelte Bindung der CO-Gruppe leicht in eine einfache übergeht, wobei am Kohlenstoff und am Sauerstoff eine freie Valenz auftritt, $C=O \rightarrow -C-O-$.

a) Für analytische Zwecke ist insbesondere von Bedeutung, daß sich die Aldehyde und Ketone mit *saurem Natriumsulfit* (Natriumbisulfit) vereinigen zu Doppelverbindungen, die meist gut krystallisieren. Sie können deshalb benutzt werden zur Reinigung der Aldehyde und Ketone, die sich aus ihnen durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder abscheiden lassen[2]).

$$CH_3 \cdot CHO + NaHSO_3 = CH_3 \cdot CH\begin{matrix} OH \\ O \cdot SO_2Na \end{matrix}.$$

Beispiele hierfür haben wir bereits im Vorhergehenden beschrieben.

b) *Mit Wasser* vereinigen sich die polyhalogensubstituierten Aldehyde

[1]) O. Piloty, B. *35*, 3099 (1902).

[2]) Über die Konstitution der aldehydschwefligsauren Salze siehe Reinking, Dehnel und Labhardt, B. *38*, 1069 (1905).

und Ketone zu Hydraten, welche bei höherer Temperatur wieder leicht das aufgenommene Wasser abspalten.

$CCl_3 \cdot CHO + H_2O = CCl_3 \cdot CH(OH)_2$; $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O = CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CH_3$.
Trichloraldehyd — Hydrat des Trichloraldehyds — Trichloraceton

c) Noch leichter addieren die polyhalogensubstituierten Aldehyde *Alkohole* unter Bildung von Alkoholaten. Bei höherer Temperatur, insbesondere unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel, liefern die Aldehyde und ihre Alkoholate mit überschüssigen Alkoholen die *Acetale*, welche als Dialkyläther der Dihydrate aufgefaßt werden können[1]).

$CH_3 \cdot CHO + 2\,C_2H_5OH = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$.
Acetaldehyd — Äthyliden-diäthyläther, Acetal

Die Acetale sind für die Bereitung mancher Aldehydderivate wertvolle Materialien. Die einfachste, von Geuther[2]) zuerst beobachtete Methode für die Darstellung von Acetalen. Erhitzen von Aldehyd und Alkohol, läßt sich nur bei den aliphatischen Gliedern der Klasse benützen und gibt auch hier keine befriedigende Ausbeute. Besser wird nach Geuther das Resultat bei Zusatz von Essigsäure, aber die gleichzeitige Bildung von Essigester macht dann wieder eine besondere Reinigung nötig.

Wie E. Fischer[3]) und Giebe gefunden haben, bietet verdünnte alkoholische Salzsäure ein ausgezeichnetes Mittel, um viele Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe in Acetale überzuführen.

Darstellung von Methylal aus Trioxymethylen. Übergießt man fein gepulverten Paraformaldehyd mit der $2^1/_2$fachen Menge Methylalkohol, welcher 1% Salzsäure enthält, so bildet sich bei 1-tägigem Stehen eine nicht unbeträchtliche Menge Methylal. Besser aber ist es, das Gemisch 12—15 Stunden auf 100° zu erwärmen, wobei klare Lösung eintritt und der Geruch nach Formaldehyd so gut wie völlig verschwindet. Nach dem Neutralisieren der Salzsäure mit Natronlauge wird durch Fraktionierung mit dem Dephlegmator leicht reines Methylal gewonnen. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

Über die Darstellung des Methylals aus der käuflichen Formaldehydlösung siehe S. 152 dieses Bandes. Darstellung von Diäthylacetal siehe S. 151, von Benzdiäthylacetal S. 152.

Darstellung von p-Nitrobenzdiäthylacetal. Sehr viel leichter als beim Benzaldehyd erfolgt die Acetalbildung bei seinen Nitroderivaten. Es genügt, diese in der fünffachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure zu lösen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um den Aldehyd umzuwandeln. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Acetal als gelbes Öl ab. Es wird ausgeäthert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute an p-Verbindung 77% der Theorie. Siedepunkt 294—296° (korr.).

Darstellung von Anisdimethylacetal. Anisaldehyd gibt ebenso wie Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Laufe mehrerer Tage keine nennenswerten Mengen Acetal. Besser ist das Ergebnis beim Erhitzen auf 100°. Der Aldehyd wird mit der 4-fachen Menge Methylalkohol, der 1% trockene Salzsäure enthält, 60 Stunden auf 100° erhitzt und das Acetal vom unveränderten Aldehyd genau wie beim Benzaldehyd (S. 151) getrennt. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedepunkt 253° (korr.) bei 764 mm. Ausbeute 40% der Theorie.

Darstellung von Piperonaldimethylacetal. Die beste Ausbeute wird durch 40-stündiges Erhitzen von Piperonal mit der 4-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salz-

---

[1]) Über die Konstitution der aldehydschwefligsauren Salze siehe Reinking, Dehnel und Labhardt. B. *38*, 1069 (1905).

[2]) Geuther, A. *126*, 62 (1863).

[3]) E. Fischer und Giebe, B. *30*, 3053 (1897); *31*, 545 (1898).

säure auf 100° erhalten, beträgt aber auch dann nur 35% des angewandten Aldehyds. Die Isolierung geschieht wie beim Benzaldehyd (S. 151). Das Acetal siedet bei 271 bis 272° (korr.) bei 757 mm. Der Geruch ist angenehm, aber nicht besonders charakteristisch und von dem des Piperonals wesentlich verschieden.

Schlechtere Resultate ergibt die Methode bei den aromatischen Oxyaldehyden, dem Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin.

Nach Angaben von Claisen kann die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone auf zweierlei Weise vorgenommen werden, durch Behandlung derselben 1. mit freiem und 2. mit nascierendem Orthoameisensäureester.

$$(CH_3)_2CO + (C_2H_5O)_2CH \cdot OC_2H_5 = (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + OCH \cdot OC_2H_5.$$

Unter nascierendem Orthoester ist hier eine Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoester verstanden, welche nach Pinners bekannter Beobachtung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Orthoameisensäureester und Salmiak zerfällt.

Eingehender beschrieben und mit zahlreichen Beispielen belegt hat Claisen[1]) zunächst nur die zweite Methode (mit salzsaurem Formimidoester) die denn auch von verschiedenen Forschern mit Erfolg benutzt worden ist. Über das andere Verfahren hingegen (mit freiem Orthoester) hat Claisen erst später nähere Angaben gemacht[2]).

Er teilt mit, daß die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen mittels des freien Orthoesters in der Tat an ganz bestimmte Umstände geknüpft ist. Notwendig für die Umsetzung ist die Gegenwart eines Katalysators, förderlich die Anwesenheit von Alkohol. Die besten Bedingungen sind also, daß man den Aldehyd oder das Keton nebst der berechneten Menge Orthoameisensäureester in Alkohol (3 Mol. oder mehr) auflöst, dann ein geeignetes „Kontaktmittel" (kleine Mengen Mineralsäure oder Eisenchlorid oder Salmiak usw.) zusetzt und nun kurze Zeit erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet und kommen oft nahe an die Theorie heran.

Darstellung des Acetals des Benzaldehyds s. S. 156 sowie Fußnote 1 daselbst.

H. Reitter[3]) schlägt vor, zu versuchen, anstatt des Formimidoätherchlorhydrates das entsprechende Derivat des Acetonitrils, das Chlorhydrat des Acetimidoäthers, mit Alkohol und Ketonen in Reaktion zu bringen, die gewünschten Synthesen also anstatt mit nascierendem Orthoameisenester mit nascierendem Orthoessigester zu bewerkstelligen. Abgesehen von der Gefahrlosigkeit seiner Handhabung wurde dabei an die Verwendbarkeit des als Nebenprodukt der Steinkohlenteerdestillation leicht zugänglichen Acetonitrils auch für andere Synthesen, welche bisher mit Blausäure ausgeführt werden, gedacht.

Zur Darstellung aliphatischer Orthoketonäther mittels Imidoätherchlorhydraten kann man tatsächlich die wasserfreie Blausäure nicht nur durch Acetonitril, sondern — für den Orthoacetonäthyläther Claisens wenigstens ist dies bis jetzt

---

[1]) Claisen, B. *26*, 2731 (1893); *29*, 1005, 2931 (1896); *31*, 1010, 1019, 1022 (1898); *33*, 3778 (1900); *36*, 3664, 3670 (1903); A. *281*, 312; *291*, 43; *297*, 3, 28.

[2]) Claisen, B. *40*, 3903 (1907).

[3]) H. Reitter und E. Heß, Ber. *40*, 3020 (1907).

festgestellt — auch durch das billigste Nitril, Benzylcyanid, ersetzen.

Ferner ergibt sich, daß entgegen den Angaben Pinners[1]) außer der Blausäure auch die Nitrile der Essigsäure und Propionsäure über die entsprechenden Imidoätherchlorhydrate in Orthosäureester übergeführt werden können. Ohne Zusatz eines Ketons vollzieht sich also die Reaktion:

$$\mathrm{Alk \cdot C}\begin{cases}\mathrm{NH_2Cl}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases} + 2\,\mathrm{C_2H_5OH} = \mathrm{NH_4Cl} + \mathrm{Alk \cdot C(OC_2H_5)_3}.$$

Diäthyläther des Orthoacetons $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$. Die Synthese wird ausgeführt mit 18.5 g Aceton (1 Mol.), 75 g Alkohol (ca. 5 Mol.) und 80 g (ca. 1¾ Mol.) Phenylacetimidoäthylätherchlorhydrat. Man erhält 18 g (ber. 42 g) analysenreiner Substanz vom Siedepunkt 114° (Claisen: 114°).

d) *Anlagerung von Natriumalkylen an Ketone*[2]). *Die Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf Ketone* verläuft in der Weise, als ob sich Natriumalkyle intermediär bildeten; aus den Reaktionsprodukten lassen sich nämlich *die entsprechenden tertiären Alkohole oder deren Anhydratationsprodukte* (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) isolieren:

$$\mathrm{R \cdot Na + R' \cdot CO \cdot R''} = \mathrm{R(R')(R'')C(ONa)}.$$

Nach dieser Methode wurden z. B. die folgenden Verbindungen dargestellt: Diphenyl-äthyl-carbinol aus Benzophenon, Äthyljodid und Natrium; Diphenyl-isobutyl-äthen aus Benzophenon, Isoamylbromid und Natrium; Phenyl-isoamyl-methyl-carbinol aus Acetophenon, Isoamyljodid (bez. -bromid) und Natrium:

Allerdings ist zu bemerken, daß diese tertiären Alkohole durchaus nicht die einzigen Reaktionsprodukte sind; im Gegenteil verlaufen dabei gleichzeitig noch mehrere andere Reaktionen, so daß die Ausbeute an tertiären Alkoholen ziemlich klein ist und zwischen 5—10% der Theorie schwankt.

Darstellung von Diphenyl-äthyl-carbinol $(C_6H_5)_2C(OH)(C_2H_5)$ durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Äthyljodid und Benzophenon. In einem geräumigen Kolben mit Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, erhitzt man gelinde ein Gemisch von 21,5 g Natriumdraht, 30 g Äthyljodid, 30 g Benzophenon und 150 ccm trockenem Benzol; nach kurzer Zeit fängt eine sehr heftige Reaktion an, die man durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser mildern muß. Nachdem das Sieden, welches etwa 1 Stunde lang dauert, aufgehört hat, entfernt man das Eiswasser und erhitzt den Kolben während mehrerer Stunden auf einem Ölbade (Temperatur ca. 110°) und läßt schließlich bei Zimmertemperatur stehen. Nun gießt man die braune benzolische Lösung vom Niederschlag ab und wäscht ihn noch mehrmals mit Äther aus; die vereinigten benzolischen und ätherischen Lösungen versetzt man allmählich mit Wasser und wäscht im Scheidetrichter mehrmals mit verdünnter Natronlauge aus, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert den Äther und das Benzol ab. Durch fraktionierte Vakuumdestillation des Rückstandes gelingt es, eine beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Fraktion mit dem Siedepunkt 175—180° bei 17 mm Druck zu isolieren. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ca. 3 g farbloser Krystalle von Diphenyl-äthyl-carbinol mit dem Schmelzpunkt 94—95°. Die Ausbeute beträgt ca. 8% der theoretischen.

e) *Anlagerung von Blausäure.* Die Reaktion verläuft unter Bildung von Cyanhydrinen

---

[1]) Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892. S. 8. Man vgl. auch S. 23. [2]) P. Schorigin, B. *41*, 2711 (1908).

$$CH_3 \cdot CHO + HCN = CH_3 \cdot CH\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}; \qquad (CH_3)_2CO + HCN = (CH_3)_2 : C\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

Aldehydcyanhydrin oder Nitril der α-Oxypropionsäure — Acetoncyanhydrin

Die Cyanhydrine haben, gerade in der neuesten Zeit, viel Verwendung gefunden als Ausgangsmaterial zur Gewinnung anderer Verbindungen, wie z. B. α-Oxysäuren und α-Aminosäuren.

Bis vor kurzem bestand wohl die gebräuchlichste Darstellung von Oxynitrilen aus Ketonen darin, daß man die Lösung des betreffenden Ketons in Äther (oder einem anderen, mit Wasser nicht mischbaren Mittel) über Cyankalium schichtete und alsdann sehr langsam unter Kühlung konzentrierte Salzsäure einfließen ließ oder trockenes Chlorwasserstoffgas in das Gemisch einleitete[1]). Nach dieser Methode läßt sich aber selten in wäßrigen Lösungen arbeiten, was für die Technik der Darstellung von Ketoncyanhydrinen eine Verteuerung des Produktes bedeutet.

Bequemer und billiger als nach dieser Reaktion lassen sich die Cyanhydrine in folgender Weise erhalten[2]):

Man versetzt Aldehyde oder Ketone bez. Gemische, welche dieselben enthalten, mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung und führt die so erhaltenen, vorher von Verunreinigungen getrennten Additionsprodukte durch Einwirkung wäßriger, konzentrierter Lösungen von Cyaniden in die Nitrile über. Die Reaktion verläuft z. B. bei Ketonen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix} + KCN = \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + KNaSO_2.$$

Darstellung von Acetoncyanhydrin. Man schüttelt zunächst ein Mol. Aceton mit einem Mol. konzentrierter Natriumbisulfitlösung kräftig zusammen, wobei sich nach dem Erkalten Krystalle von Acetonbisulfit ausscheiden. Nunmehr läßt man eine gesättigte, wäßrige, äquimolekulare Cyankaliumlösung langsam zufließen. Es scheidet sich das Acetoncyanhydrin als hellgelbes, acridinähnlich fluoreszierendes Öl ab. Diese ölige Schicht wird in einem Scheidetrichter von der wäßrigen getrennt. Da das Acetoncyanhydrin wasserlöslich ist, so wird die wäßrige Lösung mehrmals mit Äther ausgezogen und die so erhaltene zweite Portion Nitril der ersten hinzugefügt.

f) *Anlagerung von Ammoniak und Aminen.* Bei Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde erhält man die Aldehyd-ammoniake

$$R \cdot CHO + NH_3 = R \cdot CH(OH)NH_2,$$

Aldehyd-ammoniak

die in Äther unlöslich sind und deshalb zur Isolierung der Aldehyde aus ihrer ätherischen Lösung dienen können. Die Bildung der Ketonammoniake bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ketone tritt nach den bisher gemachten Beobachtungen nicht ein. Andererseits erhält man nach den Untersuchungen von Stoermer[3]) und v. Lepel bei der Einwirkung von Methylamin in alkoholischer Lösung auf Aldehyde und nachfolgender Reduktion der so entstandenen Kondensationsprodukte mit Natrium sekundäre Amine.

Die gleiche Reaktion tritt nun, wie Löffler[4]) fand, auch bei den Ketonen ein und zwar ohne daß man es dabei nötig hat, Kondensationspro-

[1]) Man vgl. auch A. J. Ultée, Rec. *28*, 1 (1909).
[2]) Bucherer und Grolée, B. *39*, 1224 (1906).
[3]) Stoermer und v. Lepel, B. *29*, 2110 (1896).
[4]) Löffler, B. *43*, 2031 (1910).

dukte zu isolieren. Man kann sich den Vorgang nun so denken, daß man einmal annimmt, es entstehen durch Addition von sekundären Aminen resp. Ammoniak an Ketone zunächst in Alkohol lösliche Ketonammoniake,

$$\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + NH_2 \cdot R \quad = \quad \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ NH \cdot R. \end{matrix}$$

aus denen dann bei der Einwirkung von metallischem Natrium, auf die alkoholische Lösung, also durch das gebildete Natriumalkoholat, Wasser entzogen wird, und daß die so in statu nascendi gebildeten Imine durch den gleichfalls in statu nascendi wirkenden Wasserstoff sofort zu den entsprechenden Aminen reduziert werden:

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ NH \cdot R \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{II}}{\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot R} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{III}}{\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}\!\!>\!CH - NH \cdot R.}$$

oder man kann annehmen, daß aus Ammoniak resp. den Aminen und Ketonen in Gegenwart von Natriumalkoholat direkt Wasser abgespalten wird, und dann die so entstehenden Imine (II) sofort reduziert werden. Welcher dieser beiden Vorgänge den Tatsachen entspricht, läßt sich nicht entscheiden, bevor Keton-ammoniake als solche isoliert sind. Auf jeden Fall muß man aber annehmen, daß die Imine als Zwischenprodukte gebildet werden.

Darstellung von Isopropylamin und Diisopropylamin aus Aceton und Ammoniak. 80 g Aceton werden mit 260 g einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol vermischt. Nach einwöchentlichem Stehen wird die Mischung in drei Portionen der Ladenburgschen Reduktion unterworfen. Die kalte alkoholische Lösung wird in dickem Strahl auf 30 g vorher erwärmtes Natrium fließen gelassen. Nach vollkommener Lösung des Natriums wird mit Wasser verdünnt, der Alkohol mit der Base aus einem kochenden Wasserbade abdestilliert. Das Destillat, das stark basisch reagiert, wird mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne verdampft. Aus dem zerfließlichen Rückstand wird die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus einem kochenden Wasserbade abdestilliert. Die übergegangene farblose Base wird durch mehrstündiges Kochen über metallischem Calcium getrocknet und dann fraktioniert destilliert. Ausbeute ca. 12 g. Sdp. 1. Frakt. 30—34°, 2. Frakt. 34—80°, 3. Frakt. 80—83°. Nach mehrfachem Destillieren der ersten Fraktion wird eine Base vom konstanten Sdp. 32—32½° bei 762 mm erhalten, die sich als Isopropylamin erweist. Das Diisopropyl-amin läßt sich durch mehrfache fraktionierte Destillation aus der bei 80—84° siedenden Fraktion gewinnen.

9. *Phenylhydrazin als Reagens auf Aldehyde und Ketone.* Es vereinigt sich mit ihnen zu Phenylhydrazonen von der allgemeinen Formel

$$R_1R_2C \quad = \quad N \cdot NHC_6H_5.$$

Die zuerst von Emil Fischer beim Acet- und Benzaldehyd studierte Reaktion

$$R \cdot CH : O + H_2N \cdot NHC_6H_5 \quad = \quad R \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5 + H_2O$$

ist in außerordentlich zahlreichen Fällen zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen benutzt worden[1]).

Als **Reagens** verwendet man zweckmäßig eine Mischung, welche aus gleichen Volumen Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure, verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, besteht. Da dieselbe sich beim Auf-

[1]) E. Fischer, A. *190*, 136 (1878); B. *16*, 661, 2241 (1883); *17*, 572 (1884); *22*, 90 (1889); *30*, 1240 (1897).

bewahren in schlecht verschlossenen Gefäßen oxydiert, ist es zweckmäßig, sie vor jedem Versuche frisch zu bereiten. Bei kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl von Tropfen der Base von 50%iger Essigsäure. So scharf im allgemeinen die Hydrazinreaktion in den eben geschilderten Ausführungsarten zum Nachweis der Carbonylgruppe ist, so schwer fällt es unter gewissen Umständen, die gebildeten Hydrazone in fester Form zu erhalten. Bisweilen kann diese Schwierigkeit dadurch überwunden werden, daß man das Keton in Eisessig auflöst, einen kleinen Überschuß von Phenylhydrazin zusetzt und in der Kälte stehen läßt. Nach wenigen Stunden scheiden sich dann die Hydrazone fast vollständig und meist in schönen Krystallen aus.

In einzelnen Fällen sind *Hydrazone dargestellt worden durch Vermischen der Substanz mit der berechneten Menge Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel.* Vermischt man z. B. Carvol mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin, so erstarrt die Flüssigkeit über Nacht zu einem festen Krystallkuchen des Hydrazons[1]). Wird hierbei ein Überschuß von Phenylhydrazin angewandt, so läßt sich derselbe durch Waschen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure entfernen.

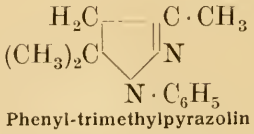
Die nach der einen oder anderen Methode dargestellten Hydrazone werden nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure gewöhnlich aus einem der gebräuchlichen Lösungsmittel wie Alkohol, Benzol usw. umkrystallisiert. Wenn durch ihre geringe Löslichkeit in denselben die Reinigung erschwert wird, empfiehlt sich nach Neuberg[2]) die Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel.

Die eben angeführten Methoden lassen sich zur Gewinnung von Hydrazonen sowohl in der aliphatischen als auch in der aromatischen Reihe benutzen. Es ist indessen darauf aufmerksam zu machen, daß orthodisubstituierte aromatische Ketone zufolge des hindernden Einflusses der Substituenten häufig nicht mit Phenylhydrazin reagieren.

Die Hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen mit α-ständiger Doppelbindung lagern sich leicht in Pyrazolabkömmlinge um[3]), z. B.

$$\underset{\text{Mesityloxyd}}{C(CH_3)_2 = CH - CO \cdot CH_3} + H_2N \cdot NHC_6H_5 \rightarrow$$

$$\underset{\text{Phenylhydrazon}}{C(CH_3)_2 : CH - C : (N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_3} \rightarrow$$



Phenyl-trimethylpyrazolin

Die Umlagerung tritt in manchen Fällen von selbst ein, während sie in anderen erst beim Erhitzen auf hohe Temperatur erfolgt[4]).

10. H. Strache hat eine Methode ausgearbeitet zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone. Sie beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin

[1]) Baeyer, B. *27*, 813 (1894).

[2]) C. Neuberg, B. *32*, 3384 (1899); C. Bertrand, C. r. *130*, 1332 (1900).

[3]) Knorr und Blank, B. *18*, 931 (1885); E. Fischer und Knoevenagel, A. *239*, 194; Curtius und Wirsing, J. pr. [*50*], 51.

[4]) Auwers und R. Müller, B. *41*, 4230 (1908).

auf dieselben und der quantitativen Ermittlung des Überschusses durch Oxydation des letzteren mit Fehlingscher Lösung, indem der dabei freiwerdende Stickstoff gemessen wird. Bezüglich der Ausführung der Methode muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden[1]), sowie auf das Kapitel „Gasvolumetrische und gasanalytische Methoden".

Mit Hilfe dieser Methode haben Benedikt und Strache[2]) den quantitativen Verlauf der Einwirkung von Phenylhydrazin auf ätherische Öle studiert und dadurch ein Maß für deren Gehalt an Aldehyden und Ketonen gewonnen. Sie haben für eine große Anzahl von ätherischen Ölen die Carbonylzahlen bestimmt. Unter „Carbonylzahl" versteht man den in Zehntelprozenten ausgedrückten Gehalt der ätherischen Öle an Carbonylsauerstoff. Zur Bestimmung der Carbonylzahl wird nach den Angaben der genannten Forscher das ätherische Öl in verschlossenen Wägefläschchen abgewogen, mit Alkohol in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und mit den wäßrigen Lösungen von gewogenen Mengen salzsauren Phenylhydrazins und essigsauren Natriums vermischt. Die in Reaktion zu bringenden Quantitäten sind von der vermutlichen Größe der Carbonylzahl abhängig. Man erwärmt die Mischung eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, läßt erkalten und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Dabei scheidet sich das Hydrazon samt dem unverändert gebliebenen Anteile des Öles entweder flüssig oder in Form krystallinischer Flocken farblos oder orangegelb ab. Man filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, oxydiert 50 ccm des Filtrates mit Fehlingscher Lösung und mißt das Volumen des entstehenden Stickstoffs. Riegler[3]) verwendet bei diesen Bestimmungen an Stelle der Fehlingschen Lösung ein Gemisch gleicher Teile 15%iger Kupfersulfatlösung und 15%iger Natronlauge. Es hat das den Vorteil, daß man bei Zimmertemperatur arbeiten kann.

Die Phenylosazonreaktion zum Nachweis von Aldehyd- und Ketonalkoholen soll in einem späteren Kapitel behandelt werden.

Anwendung von Substitutionsprodukten des Phenylhydrazins zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen.

Die Substitutionsprodukte des Phenylhydrazins reagieren auf Aldehyd und Ketone ebenso wie Phenylhydrazin selbst: unter Wasseraustritt bilden sich substituierte Phenylhydrazone, von denen manche für analytische Zwecke Bedeutung erlangt haben.

Nach einem Vorschlage von E. Bamberger[4]) benutzt man zum Nachweis und zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen das nach der Bamberger-Krausschen Vorschrift sehr leicht zugängliche *Paranitrophenylhydrazin*.

In der Regel fügt man die wäßrige Lösung seines Chlorhydrats der — wenn möglich ebenfalls wäßrigen — Lösung des Untersuchungsobjektes hinzu; ist dieses Verfahren nicht angängig, so kommt die freie Base in alkoholischer, essigsaurer usw. Lösung zur Anwendung. Das p-Nitrophenylhydrazin dürfte vor dem p-Bromphenylhydrazin und dem nachher zu erwähnenden Semicarbazid den Vorzug besitzen, daß sich die ihm entsprechenden Hydrazone im allgemeinen nicht nur durch Krystallisationsfähigkeit, sondern auch durch

[1]) H. Strache, M. *13*, 299 (1892).
[2]) R. Benedikt und H. Strache, M. *14*, 270 (1893).
[3]) Riegler, Z. anal. Ch. *40*, 94 (1901).
[4]) E. Bamberger, B. *32*, 1806 (1889); *34*, 546 (1901).

angenehme Löslichkeitsverhältnisse auszeichnen. Vorzüglich eignet sich p-Nitrophenylhydrazin beispielsweise zum Nachweis und zur Abscheidung ganz geringer Mengen von Aceton oder von Formaldehyd[1]); äußerst verdünnte wäßrige Lösungen reagieren noch bei Zusatz vom Chlorhydrat der Base nach kurzem Stehen oder beim Anwärmen. Das Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon $H_2C = N \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$ krystallisiert aus erkaltendem Benzol in moosartig gruppierten, glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 181—182°. E. Hyde hat eine größere Anzahl von p-Nitrophenylhydrazonen dargestellt und sie für Identifizierungszwecke genau beschrieben[2]).

11. Das *Semicarbazid* $H_2N \cdot NH - CO - NH_2$ gestattet, die meisten Ketone und Aldehyde mit größter Leichtigkeit in krystallisierende Derivate, die Semicarbazone, überzuführen.

$$RR_1 : C : O + \underset{\text{Semicarbazid}}{H_2NNH \cdot CO \cdot NH_2} = RR_1 : C : N \cdot NH \cdot CONH_2 + H_2O.$$

Namentlich leistet das Semicarbazid ausgezeichnete Dienste bei Isolierung und Charakterisierung von komplizierten Ketonen und Aldehyden der Terpenreihe, da die Verbindungen derselben sehr schön krystallisieren, große Verschiedenheiten und einen hinlänglichen scharfen Schmelzpunkt aufweisen[3]). Die Phenylhydrazone krystallisieren in dieser Gruppe meistens nur schwierig und sind leicht zersetzlich. Vielfach hat man sich deshalb zur Reindarstellung der Oxime bedient, indessen lassen auch diese in einigen Fällen im Stich; so ist z. B. das Oxim des Carvons flüssig. Baeyer[4]) gibt folgende *Vorschrift für die Darstellung der Semicarbazone von Ketonen*: Das salzsaure Semicarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden Keton versetzt und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt. Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwankt zwischen einigen Minuten und 4—5 Tagen. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß Wasser eine völlig krystallisierende Substanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indessen auch Stunden bis zum Fest werden des ausgeschiedenen Öles.

Zelinsky[5]) hat sich eingehend mit der Untersuchung von Semicarbazonen cyclischer Ketone beschäftigt. Nach ihm erfolgt die Bildung dieser Semicarbazone außerordentlich leicht bei der Einwirkung der wäßrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat auf die Ketone bei gewöhnlicher Temperatur, so daß in folgender Weise zu verfahren ist: 20 g Semicarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat werden in 60 g Wasser gelöst. Dieses Reagens hat sich als am geeignetsten erwiesen. Es wird in etwas überschüssigem Quantum zu der entsprechenden Menge des Ketons gebracht. Beim Schütteln beginnt alsbald in der Kälte Abscheidung der in Wasser schwer löslichen Semicarbazone. In Fällen, wo eine solche nicht sofort erfolgt, genügt es, einige Tropfen acetonfreien Methylalkohols zuzufügen, um die alsbaldige Abscheidung einzuleiten. Die erhaltenen Verbindungen können größtenteils aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert werden. In manchen

[1]) Bamberger und Sternitzky, B. *26*, 1306 (1893).
[2]) E. Hyde, B. *32*, 1810 (1899).
[3]) Thiele und Stange, B. *27*, 45 (1894); Baeyer, B. *27*, 1918 (1894).
[4]) Baeyer, B. *27*, 813 (1894). [5]) N. Zelinsky, B. *30*, 1541 (1897).

Fällen ist es zweckmäßig, mit freiem Semicarbazid zu arbeiten, dessen alkoholische Lösung man aus Semicarbazidchlorhydrat mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat bereitet.

12. C. Neuberg und W. Neimann haben eine Methode zur Isolierung von Aldehyden und Ketonen beschrieben, welche sich gründet auf die Fähigkeit der *Thiosemicarbazone* genannten Substanzen $(R')(R)C : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, mit einer Reihe von Schwermetallen unlösliche Salze zu bilden[1]). Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die Thiosemicarbazone — sie mögen fest oder flüssig sein — selbst nicht isoliert zu werden brauchen, daß sie in Form der Metallsalze aus Gemischen mit anderen Substanzen gefällt und in die Aldehyde bez. Ketone zurückverwandelt werden können. Man erhält geeignete Salze der Thiosemicarbazone mit Silbernitrat und Kupferacetat, ferner mit Quecksilberjodidjodkalium, Mercuriacetat oder Mercuricyanid. Die Quecksilberverbindungen sind meist krystallinisch und in heißem Wasser löslich, lassen sich also auch umkrystallisieren; die Kupfer- und Silbersalze sind amorph und in Wasser, Alkohol und Äther vollständig unlöslich. Insbesondere empfiehlt sich die Abscheidung der Thiosemicarbazone als Silberverbindungen. Die Rückverwandlung in Aldehyde resp. Ketone erfolgt durch Spaltung der Thiosemicarbazone oder ihrer Silbersalze direkt mit Mineralsäuren. Bei mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen verwendet man zweckmäßig Phthalsäureanhydrid, das auch zur Spaltung von Semicarbazonen benützt worden ist[2]).

Als Beispiel führen wir die **Darstellung des Acetophenon-Thiosemicarbazons $(C_6H_5)(CH_3)C : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ an.** Es entsteht aus den Komponenten beim 2stündigen Kochen am Rückflußkühler in wäßrig-alkoholischer Lösung. Beim Eindampfen scheidet es sich als bald erstarrendes Öl aus. Es schmilzt bei 108°. Die Silberverbindung kann aus verdünnten Lösungen als weißes Pulver erhalten werden.

13. *Kondensationsprodukte von Aldehyden und Ketonen mit Amidoguanidin.* Das Amidoguanidin reagiert mit Aldehyden und Ketonen nach der Gleichung

$$\underset{\text{Amidoguanidin}}{C(=NH)(NH\cdot NH_2)(NH_2)} + \underset{\text{Aldehyd oder Keton}}{O : CRR_1} = C(=NH)(NH\cdot N = CRR_1)(NH_2) + H_2O.$$

Die Pikrate dieser Amidoguanidinverbindungen zeigen große Krystallisationsfähigkeit und können deshalb bei dem Studium komplizierter Ketone und Aldehyde gute Dienste leisten.

Die von Thiele gegebene **Vorschrift zur Darstellung der Pikrate von Amidoguanidinderivaten von Ketonen** lautet folgendermaßen[3]): Salzsaures Amidoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung notwendige Menge von Alkohol zugefügt. Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendigt. Man setzt nun Wasser und Natronlauge hinzu und extrahiert die flüssige Base mit Äther. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterlassene Öl wird in heißem Wasser suspendiert und mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnig krystallinischen Niederschlag abscheidet. Dieser

[1]) C. Neuberg und W. Neimann, B. *35*, 2049 (1902).
[2]) Tiemann und Schmidt. B. *33*, 3721 (1900); *34*, 1930 (1901).
[3]) Baeyer, B. *27*, 1919 (1894).

Niederschlag wird endlich je nach der Lösung aus konzentriertem oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Für die Kondensation von Amidoguanidin mit aromatischen Aldehyden ist es nach Angaben von Thiele und Bihan[1]) ganz allgemein vorteilhaft, das Amidoguanidinnitrat in saurer Lösung zu verwenden, wobei die Nitrate der Kondensationsprodukte wegen ihrer Schwerlöslichkeit sofort fast vollständig ausfallen. Die wäßrige Lösung des Amidoguanidinsalzes wird mit dem betreffenden Aldehyd zusammengeschüttelt oder mit einer alkoholischen Lösung desselben vermischt. Auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure tritt sofort die Kondensation ein und man erhält ein reines Nitrat des Kondensationsproduktes, aus dem sich durch Kalilauge die Base abscheiden läßt.

14. *Benzhydrazide und Nitrobenzhydrazide.* Die Reaktion zwischen Aldehyden bez. Ketonen und den Acidylhydrazinen verläuft im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot \overset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{C} - NH \cdot NH_2 + O : CH \cdot R = R \cdot \overset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{C} - NH \cdot N : CH \cdot R + H_2O.$$

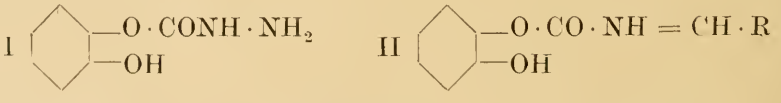
Die Kondensationsprodukte von Benzhydrazid sowie o-, m- und p-Nitrobenzhydrazid mit Aldehyden bez. Ketonen sind gut krystallisierende, schwer lösliche Verbindungen, die insbesondere geeignet sind, um die Aldehyde aus sehr verdünnten Lösungen abzuscheiden[2]). Die Reaktion tritt bei den Aldehyden schon in der Kälte ein, wenn die in Wasser oder Alkohol gelösten Komponenten zusammen geschüttelt werden, so mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd usw. Die Ketone, namentlich die aromatischen, reagieren vornehmlich erst beim Erwärmen in alkoholischer Lösung, ohne Zusatz von Wasser auf die Benzhydrazide.

Namentlich können die Nitrobenzhydrazide Verwendung finden, um empfindliche Aldehyde oder Ketone in unlösliche, gut krystallisierte Kondensationsprodukte zu verwandeln, z. B. in Fällen, in denen Phenylhydrazin schmierige, Benzhydrazid zu wenig schwerlösliche Produkte ergibt.

Auch mit den Zuckern reagieren die Benzhydrazide und H. Wolff hat gezeigt, daß man mit ihrer Hilfe die Aldosen aus Sirupen isolieren kann[3]).

15. *Die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole als Differentialreagenzien zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen.*

A. Einhorn[4]) hat die Beobachtung gemacht, daß das Brenzcatechinkohlensäurehydrazid (I) sich namentlich in verdünnter alkoholischer Lösung leicht mit Aldehyden zu Kondensationsprodukten von der allgemeinen Formel (II) vereinigt.

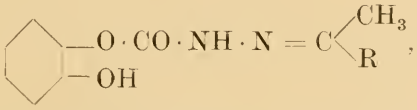


Es sind das meistens schwer lösliche und gut krystallisierende Verbindungen, die gegenüber den im vorhergehenden erwähnten Kondensationsprodukten mit Benz- und Nitrobenzhydrazid, Semicarbazid und Semioxam-

[1]) Thiele und Bihan, A. *302*, 302 (1898).
[2]) Curtius und Mitarbeiter, J. pr. (2), *50*, 275, 295 (1894); *51*, 165, 353 (1895).
[3]) H. Wolff, B. *28*, 160 (1895).
[4]) A. Einhorn, A. *300*, 135 (1898); *317*, 190 (1901).

azid die wertvolle Eigenschaft besitzen, sich in Alkalien aufzulösen und mit Säuren wieder unzersetzt auszufallen. So z. B. scheidet sich, wenn man zu der verdünnten alkoholischen Lösung von Brenzkatechinkohlensäurehydrazid in der Wärme die molekulare Menge Benzaldehyd gibt, beim Umschütteln sofort die Benzalverbindung ab, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 175° krystallisiert.

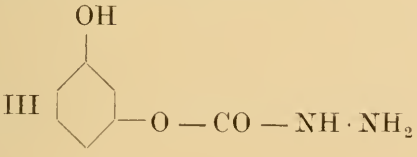
Im Gegensatz zu der Fähigkeit, sich leicht mit Aldehyden zu verbinden, steht das Unvermögen des Brenzcatechinkohlensäurehydrazids, unter gleichen Umständen mit Ketonen in Reaktion zu treten. Zwar liefern unter bestimmten Bedingungen, nämlich wenn man Eisessig oder Chlorzink als Kondensationsmittel anwendet, gewisse Arylmethylketone $X-CO-CH_3$ mit dem Brenzcatechinkohlensäurehydrazid Kondensationsprodukte vom Typus

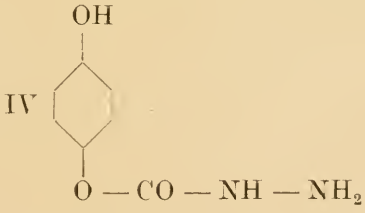


während unter den gleichen Umständen andere Ketone, wie z. B. Aceton, Diäthylketon, Acetessigester, Äthylphenylketon, Benzophenon, Menthon, Pulegon, Diketohexamethylen usw., nicht zur Reaktion gebracht werden konnten.

Da also in verdünnter alkoholischer Lösung das Brenzcatechinkohlensäurehydrazid nur mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen in Reaktion gebracht werden kann, so ist dasselbe von Wert als Differentialreagens zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen.

Es lag nahe, auch das Resorcinkohlensäurehydrazid (III) und das Hydrochinonkohlensäurehydrazid (IV)





auf das Verhalten gegenüber Aldehyden und Ketonen zu untersuchen; hierbei ergab sich, daß diese Verbindungen genau wie das Brenzcatechinkohlensäurehydrazid sich verhalten[1]).

16. *Kondensation von Aldehyden mit Diothiocarbazinsäureestern.* Ihr Analogon finden die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole in den Kaliumsalzen und Estern der Dithiocarbazinsäuren $R \cdot NH - NH \cdot CS \cdot SX$, welche sich nach den Untersuchen von Busch ausschließlich mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen verbinden[2]).

Die Dithiocarbazinsäuren der allgemeinen Form $R \cdot NH \cdot NH \cdot CSSH$ entstehen bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre Hydrazine. Die Kalisalze wie die Ester derselben besitzen eine ausgesprochene Neigung, bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, von Phosgen sowie von Aldehyden in ringförmige Verbindungen überzugehen.

[1]) A. Einhorn und R. Escales, Ann. Chem. *317*, 196, 201 (1901).
[2]) M. Busch, J. pr. *60*, 25 (1899).

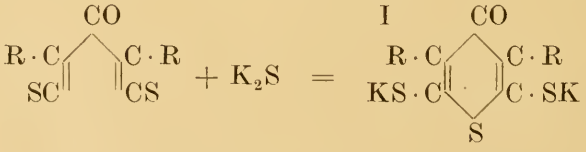
Die Kondensation von Dithiocarbazinsäuren mit Aldehyden führt zu Abkömmlingen des zweifach hydrierten Thiobiazols gemäß der Gleichung:

Diese Synthese kann mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden durchgeführt werden, und zwar sowohl mit den Kaliumsalzen als auch mit den Estern der Dithiocarbazinsäuren, in welch letzterem Falle Äther der Thiobiazolinthiole entstehen.

Darstellung von Phenylthiobiazolinthiol durch Einwirkung von Formaldehyd auf phenyldithiocarbazinsaures Kalium. Man löst das Kaliumsalz in kaltem Wasser, versetzt die Lösung mit einem Überschuß an Formaldehyd (in 40%iger wäßriger Lösung) und erwärmt nun langsam auf 40—50°. Nach dem Erkalten filtriert man von geringen Ausscheidungen ab und fällt das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure; aus der dabei entstehenden weißen Milch wird durch kräftiges Schütteln ein gelbliches Harz abgeschieden, welches nach einiger Zeit erstarrt. Zur Reinigung wird aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält so weiße derbe Blättchen, die bei 112° schmelzen.

Bei der Leichtigkeit, mit der die Aldehyde mit den Dithiocarbazinsäuren reagieren, stand zu erwarten, daß die Ketone dieselben Kondensationen eingehen würden. Das trifft aber nur für die niederen Glieder der aliphatischen Reihe zu, und auch hier verläuft die Reaktion viel träger wie bei den Aldehyden. Schon mit Acetophenon ist eine Kondensation nicht mehr zu erzielen. Die Ester der Dithiocarbazinsäuren lassen sich infolge ihrer geringeren Reaktionsfähigkeit überhaupt nicht mehr mit Ketonen kondensieren, auch nicht mit den niederen Gliedern der aliphatischen Reihe.

17. *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone*[1]). Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ entstehen schwefelhaltige Körper (I), die als substituierte Ketodithiole des hypothetischen Penthiophens aufzufassen sind.



Darstellung der Säure $C_7H_8OS_3$. In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben von ca. 700 ccm Inhalt werden 50 g Diäthylketon, 130 g gepulvertes Ätzkali und 180 g Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Gemisch färbt sich allmählich dunkelbraun und nach längerem Stehen beginnt unter Erwärmung eine Reaktion, die sich unter lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs innerhalb 1 Stunde vollzieht. Die Reaktion läßt sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade wesentlich beschleunigen, doch empfiehlt sich das Verfahren wegen der in großer Menge entstehenden harzigen Nebenprodukte nicht. Nach Beendigung

[1]) H. Apitzsch, B. *37*, 1599 (1904); *38*, 2888 (1905); *41*, 4028, 4039, 4047 (1908).

der Reaktion wird die überstehende Flüssigkeit — überschüssiges Keton und Schwefelkohlenstoff — von der festen Masse abgegossen, diese mit Wasser aufgenommen und der Rest des Schwefelkohlenstoffs und Ketons durch Extrahieren mit Äther entfernt. Aus der alkalischen Flüssigkeit, welche von dem in ihr gelösten Äther durch Durchsaugen eines lebhaften Luftstromes befreit ist, wird schließlich unter guter Abkühlung durch verdünnte Salzsäure die freie Säure unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung abgeschieden, nachdem die anfangs gebildeten harzigen Schmieren möglichst abfiltriert sind. Die Säure bildet so einen braunroten, noch teilweise verharzten Niederschlag, der durch wiederholtes Auflösen und Wiederausfällen mit Natronlauge bez. verdünnter Salzsäure gereinigt werden kann. Einen bequemen Weg zur Reindarstellung dieser und ähnlicher Säuren bietet ihr Verhalten gegen Natriumacetatlösung, worin sie im Gegensatz zu den harzigen Schmieren leicht löslich sind. Nach dem Digerieren mit Natriumacetat und Ausfällen mit verdünnten Mineralsäuren stellt die Säure einen hellorange bis dunkelgelb gefärbten, meist schon in Nadeln krystallisierten Niederschlag dar, der sich gut absaugen und mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugefügt wird, auswaschen läßt.

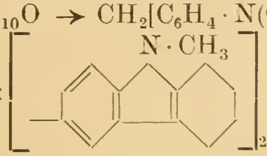
18. *Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin und cyclische Ketone.* Nach J. v. Braun[1]) verhält sich das leicht zugängliche Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2]_2$ gegen Ketone der Fett- und aromatischen Reihe passiver als gegen Aldehyde. Es entsteht, wenn man die Dinitrosoverbindung des p-Dimethyl-diamido-diphenylmethans mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert,

$$[NO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2 : CH_2 \rightarrow [NH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2 : CH_2.$$

Es schmilzt bei 102°, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Von verdünnten Säuren wird es in reinem Zustand klar aufgenommen. J. v. Braun glaubte, in dem Dihydrazin ein Reagens gefunden zu haben, welches eine schnelle Unterscheidung zwischen Ketonen und Aldehyden gestattet. Bei näherer Untersuchung zeigte sich indessen, daß diese Vermutung in so allgemeiner Form nicht zutrifft. Denn auch manche Ketone, insbesondere Diketone, reagieren augenblicklich mit dem Dihydrazin.

Sehr interessant gestaltet sich die Reaktion mit dem Dihydrazin bei Ketonen mit ringförmig gebundenem Carbonyl, wie z. B. beim Cyclohexanon. Bringt man Cyclohexanon (2 Mol.) mit einer essigsauren Lösung des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins (1 Mol.) zusammen, so findet langsam eine Verwandlung des leicht beweglichen Ketons in ein zähes, dunkles Öl statt, welches wahrscheinlich das Hydrazon darstellt. Setzt man dagegen dem Gemenge von vornherein ganz wenig verdünnte Schwefelsäure zu, so entsteht ein bistetrahydriertes Dicarbazol der Diphenylmethanreihe vom Schmelzpunkt 175°:

$$CH_2 \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2]_2 + C_6H_{10}O \rightarrow CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_6H_{10}]_2$$

$= 2NH_3 + CH_2 :$ 

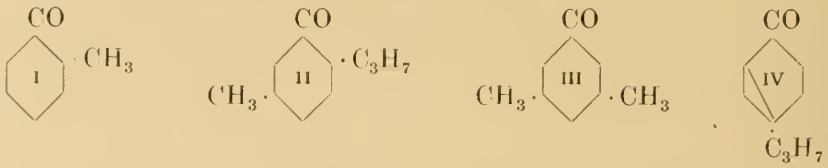
Der Ringschluß erfolgt sehr leicht schon bei relativ kurzem Stehen in der Kälte.

Was den praktischen Wert dieser Dicarbazolbildungsreaktion betrifft, so liegt er darin, daß von den Substitutionsprodukten des

[1]) J. v. Braun. B. *41*, 2169, 2604 (1908).

Cyclohexanons einige ganz bestimmte sich ihm analog verhalten, andere dagegen dem Dihydrazin gegenüber resistent sind. Wie das Cyclohexanon verhalten sich seine p- und m-Substitutionsprodukte. Sie liefern die entsprechenden Carbazolabkömmlinge vom Schmelzpunkt 143° bez. 200°.

Versucht man dagegen z. B. o-Methylcyclohexanon (I), Menthon (II), Dimethyl-(1,3)-cyclohexenon-(5) (III) oder Sabinaketon (IV)



mit Diphenylmethandimethylhydrazin in schwefelsaurer Lösung in Reaktion zu bringen, so bleibt auch bei längerem Stehen und bei Anwendung einer größeren Menge Schwefelsäure das Keton unangegriffen. *Es ist demnach die Reaktionsfähigkeit mit dem Dihydrazin ein Kennzeichen der Gruppierung* $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ *in einem cyclischen Keton, deren Anwesenheit auf diesem Wege wegen der angenehmen Eigenschaften der entstehenden Di-Carbazole leicht und schnell erkannt werden kann.* Die Reaktion stellt sich der von Wallach[1]) genau untersuchten Kondensierbarkeit cyclischer Ketone mit aromatischen Aldehyden an die Seite, welche z. B. auch ausbleibt, wenn sich benachbart zur Ketongruppe ein Alkylrest im Kern befindet.

Es ist noch zu bemerken, daß Methyl-phenylhydrazin dem Diphenylmethan-dihydrazin ähnlich, aber langsamer reagiert und unter Ammoniakabspaltung ölige, in Alkohol leicht lösliche Carbazolderivate liefert, welche zur Charakteristik cyclischer Ketone nicht geeignet sind. Bei fünfgliedrigen Ketonen tritt die Reaktion viel träger ein: schon Cyclopentanon reagiert bei Gegenwart von Schwefelsäure mit dem Diphenylmethandihydrazin erst bei längerem Stehen unter Bildung von Ammoniak.

Zu dem eingangs erwähnten verschiedenen Verhalten des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins gegen Ketone und Aldehyde sei noch folgendes bemerkt. Phenylhydrazin reagiert mit dem Keton- und Aldehydsauerstoff bekanntlich gleich rasch. Etwas anders liegen die Verhältnisse schon bei alkylierten Hydrazinen. Bei ihnen ist die Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden größer als gegenüber Ketonen; so z. B. setzt das Äthylen-diphenyl-dihydrazin der Kondensation mit Ketonen einen sehr großen Widerstand entgegen, während es mit Aldehyden leicht reagiert. Noch mehr tritt dieser Unterschied beim Diphenylmethan-dimethyldihydrazin hervor. Aldehyde reagieren damit mit größter Leichtigkeit und momentan, wenn man sie in z. B. essigsaurer Lösung zusammenbringt; aromatische Aldehyde liefern dabei Kondensationsprodukte, die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer, zum Teil unlöslich sind, so daß sie mit dem Reagens in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden können. Fettaldehyde werden in Kondensationsprodukte verwandelt, die zwar im allgemeinen löslicher sind, von Alkohol jedoch z. B. nur schwer in der Kälte aufgenommen werden, von Formaldehyd an bis zu den höchsten Gliedern hinauf fest sind und daher sehr gut zur Charakteristik der Aldehyhe verwendet werden können. Im Gegensatz hierzu reagieren viele Fettketone,

[1]) Wallach, Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen *1907*, 400.

wie Aceton, Diäthylketon und weitere Homologe mit dem Dihydrazin in essigsaurer Lösung sehr träge und werden auch beim Erwärmen mit der reinen Base wenig angegriffen; bei aromatischen Ketonen, wie Acetophenon, tritt zwar eine Kondensation etwas leichter ein, diese verläuft aber immer noch so langsam, daß eine Verwechslung mit den momentan reagierenden aromatischen Aldehyden ausgeschlossen ist. Methylglyoxal als Ketoaldehyd reagiert nur mit der endständigen Aldehydgruppe.

Man wird also mit Hilfe des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins nicht nur Aldehyde gut zu charakterisieren vermögen, sondern auch in vielen Fällen unterscheiden können, ob eine sauerstoffhaltige Verbindung der Keton- oder der Aldehydreihe angehört. Auch in der Zuckergruppe scheint sich das Reagens mit Vorteil verwenden zu lassen.

J. v. Braun[1]) hat bei Versuchen mit dem erwähnten methylierten Dihydrazin und auch mit der analogen äthylierten Verbindung $CH_2[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2]_2$ folgende Resultate erhalten.

I. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und Diketone.

Die Diketone vom Diacetyl bis zum 2,9-Undekandion aufwärts treten mit dem Dihydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit größter Leichtigkeit in Reaktion. In allen diesen Fällen wird nur eine Carbonylgruppe an den Hydrazin-Stickstoff gebunden und man kann demnach sagen, daß die Reaktionsfähigkeit einer Ketongruppe durch die Anwesenheit einer zweiten Schwestergruppe im Molekül ganz bedeutend gesteigert wird.

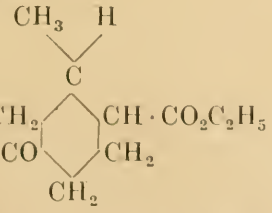
2,9-Undekandion, $CH_3 \cdot CO(CH_2)_7 \cdot CO \cdot CH_3$), und Acetonyl-aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, verwandeln sich, wenn man sie mit einer essigsauren Lösung des Dihydrazins durchschüttelt, fast momentan in sehr zähe Öle, die in Alkohol in der Kälte schwer löslich sind, aber selbst bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol sich nicht in festen Zustand überführen lassen.

Acetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, liefert unter denselben Bedingungen ein schnell erstarrendes Öl, das aus Alkohol in weißen feinen Kryställchen herauskommt, die bei 144° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

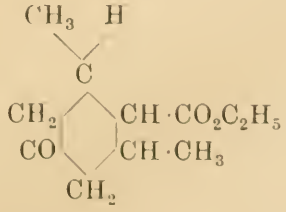
II. Diphenylmethan-dimethylhydrazin und cyclische Ketone.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die einfachen Derivate des Cyclohexanons mit dem Dihydrazin in schön krystallisierende Hydrocarbazolverbindungen übergehen, wenn sich zu beiden Seiten des Carbonyls je eine nicht substituierte Methylengruppe befindet, war es von Interesse, die Reaktion auch an etwas komplizierter gebauten cyclischen Ketonen zu verfolgen, um festzustellen, ob auch bei Anwesenheit einer größeren Anzahl von Seitenketten im Ring die Reaktion noch stattfindet und somit einen allgemeinen Charakter besitzt.

I.



II.

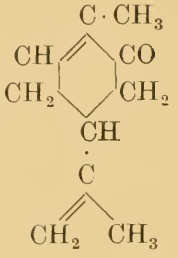


[1]) J. v. Braun, B. *43*, 1495 (1910).

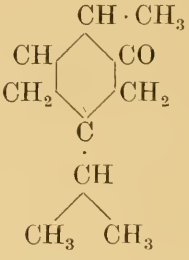
Die untersuchten Verbindungen, wie I und II, reagieren zwar mit Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin etwas schwieriger, wie z. B. das p- und m-Methylcyclohexanon. Indessen geht auch hier eine Umsetzung in der erwarteten Richtung vor sich, so daß also auch eine verhältnismäßig große Anhäufung von Seitenketten der charakteristischen Bis-Hydrocarbazolbildung nicht im Wege steht.

Vollkommen passiv verhalten sich dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin gegenüber z. B. das Carvon (III), Thujon (IV), Diosphenol (V) und endlich das von Rabe dargestellte sogenannte Dimethylbicyclo-nonanolon (VI)[1]):

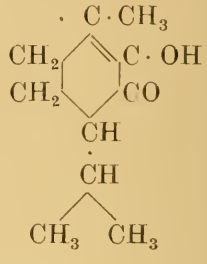
III.



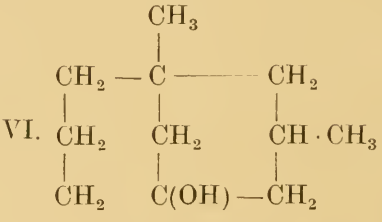
IV.



V.



VI.



III. Diphenylmethan-dimethylhydrazin und die Zucker.

Sehr überraschende Resultate erhält man, wenn man das Verhalten der verschiedenen Zucker gegen Diphenylmethan-dimethyldihydrazin prüft. Daß Ketosen damit kaum reagieren würden, war vorauszusehen und ließ sich auch leicht bestätigen. Unerwartet erweist sich dagegen das Verhalten der Aldosen: sie zeigen nicht etwa alle eine den gewöhnlichen Aldehyden entsprechende, sehr große Reaktionsfähigkeit gegen das Dihydrazin, die eigentlich erwartet wurde, auch nicht eine etwas abgestufte Reaktionsfähigkeit, die immerhin verständlich gewesen wäre, sondern lassen sich glatt in zwei Gruppen einteilen. Solche, die mit Leichtigkeit in Reaktion treten und solche, die zur Reaktion kaum befähigt sind. Zu den ersteren gehören: Arabinose, Rhamnose, Galaktose, Mannose, zu den letzteren: Glykose, Xylose, Glykosamin und natürlich auch die verschiedenen Bi- und Triosen, in denen das endständige Glied Fructose oder Glykose ist, also z. B. Lactose, Maltose, Raffinose und selbstverständlich der Rohrzucker. — Daß dieses Verhalten mit der räumlichen Verteilung der Hydroxylgruppen in Zusammenhang stehen muß, daran ist nicht zu zweifeln, und dafür spricht ja auch die Tatsache, daß die Differenz zwischen den beiden Gruppen von Zuckern auch den sekundären Monohydrazinen gegenüber, wenn auch lange nicht in dem Maße, zum Vorschein kommt: so reagiert Arabinose momentan mit Benzylphenylhydrazin, während Xylose erst nach einigem Stehen das Hydrazon liefert, und ähnlich

[1]) P. Rabe, A. *360*, 265 (1908).

geht Glykose nur langsam mit Methylphenylhydrazin in das Methylphenylhydrazon über, während Galaktose und Mannose sich damit leichter verbinden[1]).

Die Wichtigkeit des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins als Reagens in der Zuckerreihe besteht nun darin, daß die Hydrazone, die sich damit überhaupt bilden, außerordentlich leicht entstehen und wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse ohne Schwierigkeit quantitativ und rein isoliert werden können. Sie scheiden sich — einerlei ob man die Komponenten in wäßrig-essigsaurer oder wäßrig-alkoholischer Lösung zusammenbringt — bei größeren Konzentrationen innerhalb weniger Augenblicke, in verdünnteren Lösungen nach kurzem Stehen ab, sind in Alkohol fast unlöslich und können durch Lösen in wenig Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Man erhält sie zwar nicht in krystallinischer Form, sondern als feines, spezifisch sehr leichtes Pulver, sie besitzen aber scharfe Schmelzpunkte und erweisen sich als ganz rein, auch wenn sie zuweilen ein klein wenig grau oder bräunlich gefärbt sind. Das Produkt aus Arabinose (l-Verbindung) schmilzt bei 180° unter Aufschäumen; das Produkt aus Rhamnose bei 163°; die Verbindung aus d-Mannose bei 179° und endlich das d-Galaktose-Derivat bei 185°.

Lösungen von Glykose, Xylose usw. bleiben mit dem Hydrazinreagens vollkommen klar, oder sie zeigen nach mehreren Tagen höchstens eine Trübung. Man kann auf dieser Grundlage sehr bequeme Trennungen in der Zuckergruppe durchführen: aus einer Lösung, die besipielsweise Glykose und Mannose enthält, kann man die letztere quantitativ mit dem Dihydrazin ausfällen und im Filtrat mit Phenylhydrazin das Glykosazon isolieren und ähnlich auch Arabinose und Xylose scheiden.

Das natürliche Vorkommen der Arabinose beispielsweise im Harn läßt sich bequem mit Hilfe von Diphenylmethan-dimethyldihydrazin nachweisen: ein mit dem Dihydrazin und soviel Arabinose versetzter Harn, daß die Konzentration der letzteren 0,2% beträgt, trübt sich schon sehr bald beim Stehen und beginnt nach einigen Stunden das bei 180° schmelzende Hydrazon abzuscheiden, dessen Menge nach 4 Tagen rund die Hälfte der theoretischen beträgt. Unter denselben Bedingungen findet mit Diphenylhydrazin erst nach 12 Stunden eine minimale Opalescenz statt, und das nach 10 Tagen abgeschiedene Diphenylhydrazon beträgt kaum 12% der berechneten Menge.

19. *Oximierung der Aldehyde und Ketone.* Hydroxylamin $H_2N \cdot OH$ verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen in ähnlicher Weise wie Phenylhydrazin. Es spaltet sich Wasser ab, und der Rest ($: N \cdot OH$) tritt an die Stelle des Carbonylsauerstoffs in das Aldehyd- oder Ketonmolekül ein. Die so entstehenden Verbindungen, welche unter der Bezeichnung Oxime zusammengefaßt werden, nennt man Aldoxime, wenn sie von Aldehyden, Ketoxime, wenn sie von Ketonen abstammen.

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3CH : O} + H_2N \cdot OH = \underset{\text{Acetaldoxim}}{CH_3 \cdot CH : NOH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2C : O} + H_2N \cdot OH = \underset{\text{Dimethylketoxim oder Acetoxim}}{(CH_3)_2C : NOH} + H_2O.$$

Die Oxime werden, ähnlich wie die Hydrazone, beim Erhitzen mit Salzsäure unter Rückbildung der Aldehyde oder Ketone gespalten, und da sie

[1]) Neuberg, B. *35*, 965 (1902).

häufig gut krystallisierende, feste Körper sind, so finden sie ebenfalls Verwendung zur Isolierung und Charakterisierung der Aldehyde und Ketone.

Zur **Darstellung von Aldoximen** läßt man gewöhnlich auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat (1½ Mol.) in der Kälte einwirken. Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wäßrig-alkoholischer Lösung.

Die Ketoxime bilden sich gewöhnlich nicht so leicht. Man kann zu ihrer Darstellung die Substanz in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat und Hydroxylaminchlorhydrat 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen, schließt auch gelegentlich die in Alkohol gelöste Substanz mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohre ein und erhitzt 8—10 Stunden auf 160—180°. Im letzteren Falle kann man aber statt der Oxime leicht deren Umlagerungsprodukte erhalten.

Nicht selten hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Hydroxylaminchlorhydrat in alkalischer Lösung, also bei Gegenwart von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat, auf das Keton einwirken zu lassen[1]).

Am besten ist es, nach einem Vorschlage von J. Schmidt[2]) *und J. Söll dem Reaktionsgemisch von Keton und Hydroxylaminchlorhydrat zur Beseitigung der entstehenden Salzsäure die äquivalente Menge von Bariumcarbonat zuzusetzen.* So gestaltet sich z. B. die **Darstellung des Fluorenonoxims** hiernach folgendermaßen: Eine Mischung von 10 g Fluorenon, 150 ccm Alkohol, 5,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8.9 g Bariumcarbonat wird 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, die Lösung heiß filtriert und der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisiert die Hauptmenge des Fluorenonoxims aus, das durch Waschen mit Wasser von beigemengtem Bariumchlorid befreit wird. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge wird der Rest des Oxims erhalten.

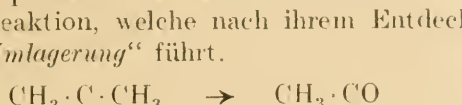
Bestimmung der Aldehyde im Citronenöl mittels Hydroxylaminchlorhydrat. Die von Walther[3]) angegebene Methode zur Bestimmung der Aldehyde im Citronenöl ändert A. H. Benett[4]) in folgender Weise ab: 20 ccm des Citronenöls werden mit 20 ccm ½-n-Hydroxylaminchlorhydratlösung in 80%igem Alkohol gemischt und hierzu 8 ccm n. alkoholischer Kalilösung und 20 ccm starker Alkohol gegeben. Die Mischung wird ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht, erkalten gelassen, auf 250 ccm aufgefüllt und unter Anwendung von Phenolphthalein neutralisiert. Die Flüssigkeit wird sodann mit ½-n-Schwefelsäure titriert, indem man Tropfen einer sehr verdünnten Methylorangelösung auf einer weißen Platte verteilt und damit Tropfen der zu titrierenden Flüssigkeit zusammenbringt. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure, abgezogen von der bei einem Leerversuch ohne Anwendung von Citronenöl verbrauchten, gibt die Menge des in Reaktion getretenen Hydroxylamins, durch Multiplikation mit 0,076 erhält man das Gewicht des Citrals. Diese Methode prüfte Benett mit reinem Citral und untersuchte selbst gepreßte Citronenöle verschiedener Herkunft, in denen der Citralgehalt zwischen 4,3—5,2% schwankte.

[1]) Man vgl. z. B. Auwers, B. *22*, 605 (1889).
[2]) J. Schmidt und J. Söll, B. *40*, 2455, 4258 (1907).
[3]) Walther, P. C. H. *40*, 621; C. *1899*, II, 942.
[4]) A. H. Benett, The Analyst, *34*, 14 (1909).

Beckmannsche Umlagerung.

(Vgl. auch unter Aminogruppe. IV. Bd.)

Die Ketoxime erleiden leicht durch verschiedene Reagenzien (Acetylchlorid, Salzsäure oder Schwefelsäure in Eisessig, Eisessig und Essigsäureanhydrid, Phosphorpentachlorid, Benzolsulfonsäurechlorid) *Umlagerung in Säureamide*, eine Reaktion, welche nach ihrem Entdecker die Bezeichnung *„Beckmannsche Umlagerung"* führt.



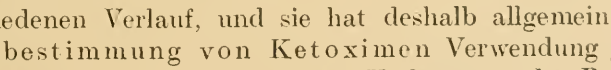
Über den Verlauf derselben sind verschiedene Auffassungen dargelegt worden[1]), ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, vollkommene Klarheit zu erlangen. Siehe hierüber Bd. IV Aminogruppe.

a) Die Umlagerung mittels Phosphorpentachlorid läßt sich folgendermaßen durchführen. Die stark verdünnte ätherische Lösung des betreffenden Oxims wird mit Phosphorchlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln und starker Kühlung versetzt, bis schließlich ein erheblicher Überschuß desselben am Boden bleibt. Die dekantierte Flüssigkeit wird zur Zersetzung des primär gebildeten Imidchlorids mit Eiswasser durchgeschüttelt und hinterläßt alsdann bei dem Trocknen mit Pottasche beim Verdampfen das entstandene substituierte Amid.

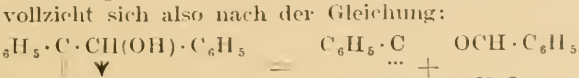
b) Die Umlagerung mittels konzentrierter Schwefelsäure läßt sich erreichen durch 1-stündiges Erwärmen des Oxims mit zehn Teilen Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Bei stereoisomeren Ketoximen nimmt die Beckmannsche Umlagerung einen verschiedenen Verlauf, und sie hat deshalb allgemein für die Konfigurationsbestimmung von Ketoximen Verwendung gefunden. Wir wählen als Beispiel die **Beckmannsche Umlagerung der Benzoin-oxime in Pyridinlösung durch Benzolsulfonsäurechlorid[2]).**

1. α-Benzoin-oxim. Zur Umlagerung löst man 5 g Oxim in 20 ccm Pyridin, gibt unter Abkühlung tropfenweise 4 g Benzolsulfonsäurechlorid zu und läßt das Reaktionsgemisch etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man zieht nach dem Eingießen in verdünnte Schwefelsäure mit Äther aus und schüttelt die ätherische Lösung mit einer 40%igen Natriumbisulfitlösung. Im Äther bleibt Benzonitril zurück, während durch Natronlauge aus der Bisulfitlösung Benzaldehyd ausgeschieden wird. Die Umlagerung vollzieht sich also nach der Gleichung:



2. β-Benzoin-oxim. Die Reaktion ist wie beim α-Oxim durchzuführen. Beim Aufnehmen der Reaktionsmasse in Schwefelsäure scheidet sich ein Öl ab, das beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther werden farblose, bei 146° schmelzende Blättchen vom Anilid der Phenylglykolsäure erhalten:



[1]) Wallach, A. *346*, 272 (1906); Schroeter, B. *42*, 2336 (1909); Stieglitz, B. *43*, 784 (1910); Montague, B. *43*, 2014 (1910).

[2]) A. Werner und Piguet, B. *37*, 4295 (1904).

20. *Ketimide*[1]). Die Darstellung von Ketimiden gelingt am besten durch Überleiten der betreffenden Ketone mit Ammoniakgas über Thoriumoxyd bei 300—400°.

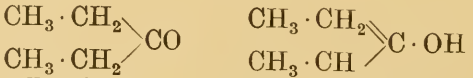
Methylphenylketimid $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ wird dargestellt durch Überleiten von Acetophenon und Ammoniak über Thoriumoxyd bei 380—390°. Die Reaktionsprodukte werden in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen und mit Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vakuum rektifiziert, wobei man ein Gemisch von Ketimid und unverändertem Keton erhält. Letzteres wird in ätherischer Lösung mit scharf getrocknetem Chlorwasserstoffgas behandelt. Das ausgeschiedene Hydrochlorid löst man zur Trennung von Chlorammonium in Chloroform und fällt durch Petroläther. Es ist ein hygroskopisches Salz, das bei der Einwirkung von Wasser quantitativ in Acetophenon und Chlorammonium zersetzt wird.

Eine allgemeine Darstellungsmethode der Ketimine wurde von Moureu und Mignonac[2]) angegeben. Durch Umsetzung von Cyaniden mit Organomagnesiumverbindungen entstehen nach Blaise die Halogenmagnesium-Ketimine, die bei der Zersetzung mit Säuren Ketone, bei der Zerlegung mit Eis und Salmiak jedoch die freien Ketimine liefern:

$$RCN + R'MgHal = RR' \cdot C:NMgHal$$
$$RR'C:N \cdot MgHal + NH_4Cl + H_2O = RR'C:NH + HOMgHal + NH_4Cl$$

Es wurden so eine ganze Reihe von Ketiminen als basische, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende feste Körper von etwas unangenehmem Geruch gewonnen.

21. *Enolisierung von Aldehyden und Ketonen*[3]). Aldehyde und Ketone, welche eine CH_2-Gruppe der Carbonylgruppe benachbart enthalten, lassen sich bei energischer Behandlung mit Essigsäureanhydrid zu den entsprechenden Enolformen isomerisieren, welch letztere in Gestalt der Acetylderivate erhalten werden.



Ketonform — Enolform des Diäthylketons

Durch Erhitzen von **Diäthylketon** mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 205—215° (70 Stunden) entsteht das Acetylderivat der Enolform vom Siedepunkt 124—125°.

Der **Önanthaldehyd** (n-Heptanal) $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CH:O$ vom Siedepunkt 42—43° liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler Enol-n-Heptanalacetat

$$CH_3 \cdot (H_2)_4 \cdot CH:CH \cdot O \cdot COCH_3$$

vom Siedepunkt 76—79°.

22. Guareschi[4]) hat gezeigt, *daß die meisten Ketone $R \cdot Co \cdot R'$ in Gegenwart von Ammoniak oder von Aminen mit Cyanessigester unter Bildung von Cyclodicyanglutarimiden (I) reagieren.* Diese lassen sich durch Abspaltung eines gesättigten Kohlenwasserstoffes RH in *Cyclodicyanglutaconimide* (II) oder durch Eliminierung von zwei Atomen Wasserstoff in *Trimethylenpyrrolderivate* (III) überführen. Im allgemeinen reagieren Ketone, die sich mit Bi-

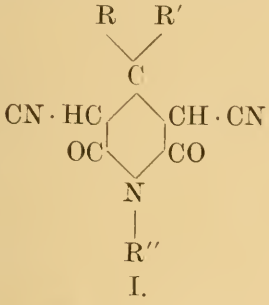
[1]) G. Mignonac, C. r. *169*, 237; C. *1919*, III, 1005.

[2]) Ch. Moureu u. G. Mignonac, C. r. *156*, 1801; C. *1913*, II, 497; A. ch. [9] *14*, 322 (1920); C. *1921*, I, 497. — Acylketimine siehe Moureu u. Mignonac, C. r. *170*, 1353; C. *1920*, III, 339, über Ketisoketimine dieselben Autoren, C. r. *158*, 1395, *159*, 149; C. *1914*, II, 134, 706.

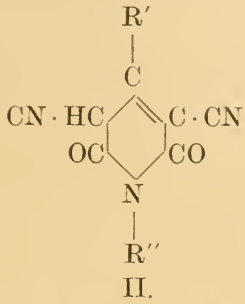
[3]) Semmler, B. *42*, 584, 1161 (1909); Hancu, B. *42*, 1161 (1909).

[4]) Guareschi, G. *48*, II, 83 (1918); C. *1919*, I, 724.

sulfit verbinden, auch mit Cyanessigester, aber auch manche Ketone, die sich nicht mit Bisulfit verbinden, kondensieren sich mit Cyanessigester. Die Reaktion mit Cyanessigester kann dazu dienen, für irgendeine Verbindung festzustellen, ob sie Keton- oder Aldehydcharakter besitzt.



I.



II.

III.

N-Methyl-β,β-dimethyl-α,α-dicyanglutarimid (N-Methyl-γ,γ-dimethyl-β,β-dicyan-α,α-dioxypiperidin) wird erhalten beim Mischen von 12 g Aceton mit 40 ccm Cyanessigester und ca. 50 g 33%igem Methylamin in 60 ccm 100%igem Alkohol. Krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 163—163,5°.

23. *Abspaltung von Kohlenoxyd aus Aldehyden*[1]). Während Benzaldehyd, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, nur wenig Kohlenoxyd gibt, liefern die in o- oder p-Stellung hydroxylierten oder methylierten Benzaldehyde reichliche Mengen dieses Gases. Hydroxyl oder Methyl in m-Stellung begünstigen die Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Aldehydgruppe nicht. Der einzige, bisher untersuchte aliphatische Aldehyd, das Önanthol, ergibt unter den gleichen Umständen nur sehr wenig Kohlenoxyd und zwar wohl infolge einer tiefgreifenden Oxydation.

Salicylaldehyd löst sich in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit orangeroter, einen Stich ins Grüne aufweisender Farbe, die beim Erhitzen in Dunkelrot übergeht, indem eine Abspaltung von Kohlenoxyd bemerkbar wird. Sie ist am stärksten bei etwa 160—170°. Von ca. 170° an tritt auch eine anfänglich schwache, später stärkere Entwicklung von Schwefeldioxyd auf, dessen Menge mit steigender Temperatur zunimmt. Ganz ähnlich verhält sich der

p-Oxybenzaldehyd. Er löst sich in angewärmter konzentrierter Schwefelsäure ohne Färbung auf. Bei stärkerem Erhitzen wird die Lösung gelblich, braun und schließlich rotbraun. Auch hier entweicht zwischen 160 und 170° die Hauptmenge des Kohlenoxyds, daneben Schwefeldioxyd.

m-Oxy-benzaldehyd löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünstichig-brauner Farbe, die beim Erhitzen erst grünlichschwarz, dann braunschwarz wird. Auch wenn die Temperatur bis auf 260° gesteigert wird, tritt eine Entwicklung von Kohlenoxyd nicht ein, dagegen von ungefähr 140° an eine solche von Schwefeldioxyd.

24. *Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Kohlenwasserstoffen* siehe II. Bd. S. 678.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Phenolen siehe II. Bd. S. 683.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden untereinander siehe II. Bd. S. 690 und 693.

Über Wasserabspaltung zwischen Ketonen untereinander siehe II. Bd. S. 698.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Carbonsäuren (bez.

[1]) A. Bistrzycki und M. Fellmann, Ber. *43*, 772 (1910).

deren Salzen oder Estern) (*Perkin-Claisensche Synthese*) siehe II. Bd. S. 704 und unter Carboxylgruppe.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und aromatischen Aminen siehe II. Bd. S. 707.

Über Wasserabspaltung zwischen o-Amidobenzaldehyd und Aldehyden, Ketonen usw. (*Synthese von Chinolinderivaten nach Friedländer*) siehe II. Bd. S. 710.

Über Wasserabspaltung zwischen Acetessigester und Aldehydammoniaken (*Pyridinsynthese nach Hantzsch*) siehe II. Bd. S. 711.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Methylketol siehe II. Bd. S. 712.

3. Quantitative Bestimmung.

Über die quantitative Bestimmung der Aldehyde vgl. S. 403 Nr. 3, S. 410 Nr. 10.

4. Eliminierung der Aldehyd- und Ketongruppe.

a) Aldehydgruppe.

1. Oxydation:
   CHO → COOH siehe II. Bd., S. 28ff., ferner unter Carboxylgruppe.
2. Reduktion:
   CHO → CH_2OH siehe II. Bd., S. 99ff.
   CHO → CH_3 siehe II. Bd., S. 205.

b) Ketongruppe (vgl. auch unter Chinongruppe).

1. Oxydation:
   Siehe II. Bd., S. 5.
   Keton → Lacton siehe II. Bd., S. 51.
   Vgl. über Oxydation der Ketosäuren II. Bd., S. 126 und unter Carboxylgruppe.
   Über Oxydation der α-Diketone siehe II. Bd., S. 126.
2. Reduktion:
   CO → CHOH und CO → C(OH) siehe II. Bd., S. 206ff.
   CO → CH_2 II. Bd., S. 229ff.
   CO → CH II. Bd., S. 236ff.

Phytochemische Reduktion der Aldehyde und Ketone[1]). Die Reduktionsleistungen der Hefe kann benützt werden zur Hydrierung von Aldehyden der allerverschiedensten Reihen (von aliphatischen, aromatischen, fett- und hydro-aromatischen sowie von Oxy-aldehyden) zu den entsprechenden Alkoholen. Auch die phytochemische Reduktion der Ketongruppe ist vielfach möglich, und zwar bei Ketonen der aliphatischen wie der aromatischen Reihe. Die Hydrierung ergibt die entsprechenden sekundären Alkohole. Freilich gelingt sie weit schwieriger als die der isomeren Aldehyde; sie verläuft sowohl langsamer als unvollständiger und beansprucht intensivere Reduktionsbedingungen. So wurden Methyl-äthyl-keton in den *sek.* n-Butylalkohol

[1]) C. Neuberg und F. F. Nord, B. *52*, 2237 (1919). — Vgl. II. Bd. S. 201, 204, 209 und 218.

($CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$). Methyl-n-propyl-keton in Methyl-n-propyl-carbinol ($CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7 \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$), Methyl-n-hexyl-keton in *sek.* Octylalkohol oder Caprylalkohol ($CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{13} \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH)C_6H_{13}$), Methyl-nonyl-keton in Methyl-nonyl-carbinol ($CH_3 \cdot CO \cdot C_9H_{19} \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_9H_{19}$). Acetophenon in Methyl-phenyl-carbinol ($CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$) und Methyl-heptenon in Methyl-heptenol ($CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{11} \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_{11}$) übergeführt. Der biologische Charakter der Reaktion gibt sich auch darin zu erkennen, daß regelmäßig die entstandenen Alkohole optisch aktiv sind. Bei der Umwandlung der betreffenden Ketone in die entsprechenden Alkohole tritt nämlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auf. Die Ausbeuten sind jedoch lange nicht so befriedigend wie bei der Reduktion der Aldehyde, die bis 80% und mehr an primären Alkoholen ergibt. Bei den Ketonen beläuft sich der Ertrag nur auf etwa 10%. Die Scheidung des sek. Alkohols von dem entsprechenden unverändert geliebenen Keton gelingt entweder durch Entfernung unveränderten Ketons als Bisulfitverbindung oder durch Behandlung mit Hydrazinbasen. Diese treten mit dem carbonylhaltigen Ausgangsmaterial zu festen oder hochsiedenden Verbindungen zusammen, die leicht von den Alkoholen abgetrennt werden können.

Ausführung des Verfahrens[1]). Die zur Verwendung kommenden Präparate Methyläthyl-keton, Methyl-n-propyl-keton, Methyl-n-hexyl-keton, Methyl-nonyl-keton und Acetophenon werden vor dem jeweiligen Gebrauche über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nachher sorgfältig rektifiziert.

Die Gäransätze haben in der überwiegenden Zahl der Fälle folgende Zusammensetzung:

2000 ccm Leitungswasser von 35—40°,
200 g Rohrzucker,
200 g Hefe (Rasse M des Inst. f. Gärungsgew. in Berlin) und 10—15 g Keton.

Nur bei den Versuchen mit Acetophenon und Methyl-n-hexylketon muß infolge der stärkeren Giftigkeit die zugefügte Menge auf höchstens 6 bzw. 7,5 g herabgesetzt werden.

Man verfährt so, daß man in das flott gärende Gemisch von Wasser, Hefe und Zucker, welches sich in einer mit Gäraufsatz und Tropftrichter versehenen 5 l-Flasche befindet, die Substanz — event. in wenig Alkohol gelöst — unter ständiger Bewegung des Reaktionsgefäßes langsam einfließen läßt. Nach Entfernung des Tropftrichters werden die Mischungen bei Zimmertemperatur unter häufigem und kräftigem Umschütteln, das namentlich bei den höheren Ketonen unerläßlich ist, aufbewahrt und nach dem Abflauen der Gärung (meistens nach 3—6 Tagen) in einen Brutschrank von 37° gestellt. Infolge der verhältnismäßig geringen Ausbeuten an Reaktionsprodukt werden nach Aufzehren des Zuckers (gemäß negativem Ausfall der Reaktionsproben mit Fehlingscher oder Ostscher Lösung) abermals 200 g Hefe und 200 g Zucker zu dem Gemisch gefügt.

Nach 10—20tägiger Digestion wird der flüchtige Inhalt der Flaschen aus einem geräumigen Kupfergefäße mit Wasserdampf so lange abgetrieben, bis in einer Probe des Übergegangenen keine Öltropfen mehr zu sehen sind.

Zur angenäherten Bindung entstandenen Acetaldehyds wird das Destillat ammoniakalisch gemacht und behufs Entfernung von sekundärem Alkohol und unverändertem Keton wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt. Diese Behandlung mit Petroläther muß erschöpfend erfolgen, da sonst der bei der alkoholischen Zuckerspaltung gebildete Weingeist viel vom Reduktionsprodukte des Ketons in der wäßrig-alkoholischen Lösung festhält. Die Petrolätherauszüge werden sodann vereinigt und mit etwas Wasser gewaschen. Die Waschwässer werden zu dem wäßrigen Anteil des ursprünglichen Destillates gegeben. Eine aliquote Menge dieses Gemisches wird mit

[1]) C. Neuberg und E. Rheinfurth, Bi. Z. *89*, 398 (1918).

verdünnter Schwefelsäure kongosauer gemacht und anreichernd destilliert. Zur Identifizierung des Aldehyds dient das charakteristische p-Nitro-phenylhydrazon, welches nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle gemäß Schmelzpunkt und Zusammensetzung rein erhalten wird und sich als das Acetaldehyd-p-Nitrophenyl-hydrazon erweist.

Um aus dem Petrolätherextrakte den sekundären Alkohol zu gewinnen und um ihn zugleich vom Ausgangsmaterial zu trennen, wird das Lösungsmittel aus dem Wasserbade an einem achtkugeligen Birektifikator abdestilliert. Der Rückstand wird sodann mit 10% mehr Phenylhydrazin versetzt, als sich für das gesamte angewendete Keton berechnet, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann noch 1—2 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Das Gemisch wird nunmehr der Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch das überschüssige Phenylhydrazin, die Reste des nicht abdestillierten Petroläthers sowie das Reduktionsprodukt abgetrieben werden, während das Phenylhydrazon des unveränderten Ketons zurückbleibt.

Das auf diese Weise erhaltene Destillat wird behufs Entfernung nicht verbrauchten Phenylhydrazins darauf schwach oxalsauer gemacht und abermals mit Wasserdampf behandelt.

Das Destillat enthält dann außer dem Reaktionsprodukt nur noch etwas Petroläther neben dem sekundären Alkohol. Es wird mit Petroläther gründlich ausgeschüttelt und der Auszug so lange mit einer wäßrigen Oxalsäurelösung gewaschen, bis sich dieselbe nicht mehr färbt. Nachdem der Extrakt über frisch geglühtem Natriumsulfat sorgfältig getrocknet ist, wird fast das gesamte Lösungsmittel am achtkugeligen Birektifikätor abgetrieben. Der Rückstand wird vor der Fraktionierung abermals scharf über wasserfreiem Glaubersalz getrocknet und filtriert. Das Natriumsulfat wird noch einige Male mit absolutem Äther nachgewaschen: nunmehr wird am Birektifikator das Lösungsmittel verjagt.

Bei der **phytochemischen Reduktion des Acetophenons** läßt sich die Abtrennung des unveränderten Ketons vom Reduktionsprodukte durch kombinierte Anwendung von saurem schwefligsaurem Natrium und Phenylhydrazon bewerkstelligen. Dazu werden nach beendigter Gärung die aromatischen Verbindungen mittels Wasserdampfes übergetrieben, in Äther übergeführt und anhaltend mit einer mehrfach erneuerten starken Natriumbisulfit-Lösung geschüttelt. Schließlich wird der Ätherauszug einmal mit 10%iger Sodalösung gewaschen, über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und von der Hauptmenge des Lösungsmittels befreit. Der Rückstand muß dann noch der beschriebenen Behandlung mit Phenylhydrazin unterworfen werden, wodurch die letzten Reste Keton beseitigt werden. Die Schlußfraktionierung liefert nunmehr reines Methyl-phenyl-carbinol.

Gewinnung von d-Butylalkohol aus Methyl-äthyl-keton. Die Reduktion des Methyl-äthyl-ketons (Sdp. 79—80,5°) wird in zwei Serien zu vier Ansätzen vorgenommen. Bei jeder Gärführung kommen 15 g Substanz zur Anwendung, welche keine wesentliche Hemmung des Gäraktes verursachen. Die gemeinsame Verarbeitung von je vier Ansätzen erfolgt bei der ersten Serie nach 12 und bei der zweiten nach 20 Tagen. Der erhaltene n-sek.-Butylalkohol ist in beiden Fällen vollkommen ketonfrei und zeigt bei einer Gesamtausbeute von 3,3 g bzw. 2,1 g eine Rechtsdrehung im 1-dm-Rohr von $+2.7^0$ bzw. $+1,6^0$. Aus dem erstgenannten Wert berechnet sich $[\alpha]D = +3.34^0$ ($l = 1$, $c = 100$, $d = 0,808$). Der Siedepunkt der Substanz liegt bei 99—100°.

B. Polyaldehyde und Polyketone.

Dialdehyde, Ketoaldehyde und Diketone.

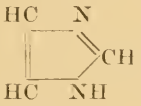
a) Dialdehyde.

Diese Verbindungen stellen ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial für die Synthese verschiedener cyclischer Verbindungen dar.

1. *Glyoxal* ($H \cdot C : O) \cdot (O : C \cdot H$), *der einfachste Vertreter der Dialdehyde, entsteht durch gemäßigte Oxydation des ihm entsprechenden Alkohols, des Äthylen-*

glykols, ferner des Äthylalkohols und Äthylaldehyds. Er wird gewöhnlich durch vorsichtige Oxydation des Äthylalkohols mit Salpetersäure dargestellt[1]).

Bei der Einwirkung von konzentriertem Ammoniak liefert Glyoxal neben anderen Produkten eine cyclische Base, das Glyoxalin von der nebenstehenden Formel welches bei



90° schmilzt und bei 264° siedet. Dasselbe ist die Stammsubstanz der Glyoxaline oder Imidazole und hat vor allem deshalb Bedeutung, weil sich von ihm, wie in der Neuzeit erkannt wurde, das Alkaloid Pilokarpin ableitet.

2. *Die Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese durch Elektrolyse fettsaurer Salze (s. d.) ist von A. Wohl und H. Schweitzer*[2]) *auf Acetalsäuren angewandt worden. Es hat sich ergeben, daß durch Elektrolyse derselben mit verhältnismäßig nicht ungünstigen Ausbeuten die Doppelacetale von Dialdehyden entstehen.*

Gewonnen wurden so bis jetzt das Doppelacetal des Bernsteinsäurealdehyds und des Adipinsäuredialdehyds.

Darstellung des Doppelacetals des Bernsteinsäuredialdehyds. Das Kaliumsalz der β-Diäthoxypropionsäure, dargestellt aus β-Oxypropiondiäthylacetal, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, wurde elektrolysiert.

$$\begin{matrix} KO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ KO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix} = 2\,K' + 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Kaliumsalz der β-Diäthoxypropionsäure — Diacetal des Succindialdehyds, Siedep. 116° bei 20 mm Druck.

Durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dem Succindiacetal der Succindialdehyd, $O : HC \cdot CH \cdot CH_2 — CH_2 \cdot CH : O$, der früher von Harries über das entsprechende Dioxim aus Pyrrol[1]) sowie aus Diallyl mittels Ozon erhalten worden ist.

Ausführung der Elektrolyse vom Kaliumsalz der β-Diäthoxypropionsäure. Als Zersetzungszelle dient ein Reagenzglas von ca. 4 cm Durchmesser und 17 cm Höhe. Dasselbe befindet sich in einem Becherglase, vollständig von fein gestoßenem Eis umgeben, das nach Bedarf erneuert wird. Als Kathode dient ein 3 cm hohes, der inneren Glaswand dicht anliegendes Rohr aus Nickeldrahtnetz, als Anode ein ca. ½ mm dicker, spiralförmig gewundener Platindraht (10 Windungen von 1 cm Durchmesser); Stromstärke 3 Ampère, Spannung 8—10 Volt. Während der Elektrolyse wird durch die Flüssigkeit ein langsamer Strom Kohlensäure geleitet, um das entstehende Alkali möglichst schnell zu binden und eine gute Mischung der Lösung herbeizuführen. Es werden jedesmal 20 g Acetalsalz in 10 ccm Wasser angewendet, von dieser Lösung aber, die etwa 23 ccm beträgt, zunächst nur einige Kubikzentimeter der Zersetzung unterworfen, weil zu Beginn reichlich ein feiner Schlamm auftritt, der bald das halbe Reagenzglas erfüllt. Das heftige Schäumen hört auf, sobald sich das entstehende Tetraacetal als ein gelbliches Öl oben abscheidet; dann kann allmählich der Rest der Acetallösung zugegeben werden. Nach 2—3 Stunden ist die Umsetzung beendet. Bringt man den Inhaltdes Gefäßes samt dem ausgeschiedenen Kaliumcarbonat in einen kleinen cylindrischen Scheidetrichter, so läßt sich die ölige Schicht, die das Tetraacetal enthält, leicht abheben. Die wäßrige Lösung wird ausgeäthert, der Äther mit der Hauptmenge des Acetals vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Aus 20 g rohem Kaliumsalz entsprechend 40 g Chlorpropionacetal werden 6—7 g reines Diacetal erhalten.

---

[1]) Ljubavin, B. *14*, 2685 (1881); de Forcrand, B. *17*, Ref. 168.
[2]) A. Wohl und H. Schweitzer, B. *39*, 890 (1906).
[1]) C. Harries, B. *34*, 1488 (1901); *35*, 1183 (1902).

Darstellung von Adipinsäuredialdehyd. Ausgangspunkt für die Elektrosynthese des Adipinsäuredialdehyds ist das β-diäthoxybuttersaure Kalium, das aus dem zugehörigen Nitril, dem γ-Cyanpropionacetal, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ durch Verseifen erhalten wird:

$$\begin{matrix} KO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ KO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix} = 2\,K' + 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Kaliumsalz der γ-Diäthoxybuttersäure — Tetraacetal des Adipinsäuredialdehyds, Siedepunkt 155° bei 20 mm Druck

Durch Hydrolyse des Acetals mit Schwefelsäure erhält man den Adipinsäuredialdehyd $O : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : O$.

Baeyer und v. Liebig haben denselben aus α,α-Dioxykorksäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd darzustellen versucht, aber auf diese Weise nur das innere Kondensationsprodukt, den R-Pentenaldehyd, erhalten[1]). Er entsteht am glattesten aus dem Adipinsäurealdehyd durch Erhitzen (5 Stunden bei 110°) mit der sechsfachen Menge Wasser im Rohr unter beständigem Schütteln:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_2 - C \cdot CHO \\ \| \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \end{matrix}$$

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß bei der Elektrolyse des diäthoxybuttersauren Kaliums auch Acroleïnacetal entsteht. Sie verläuft also in merklichem Maße auch im Sinne der Gleichung:

$$2\,KOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 = 2\,K' + HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + CH_2 : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2.$$

Der Succindialdehyd ist derjenige Grundkörper, der den einfachsten Übergang von der aliphatischen Reihe zu den drei wichtigsten, typischen heterocyclischen Fünfringen, dem Furan, Thiophen und Pyrrol gestattet.

a) Furan wird aus dem Dialdehyd beim Erhitzen mit Wasser gebildet, welche Reaktion wohl in folgender Weise verläuft:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CHO \\ CH_2 \cdot CHO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH(OH)_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad \diagdown O. \\ CH = CH \end{matrix}$$

Succindialdehyd — Zwischenprodukt — Furan

b) Die Umwandlung des Dialdehyds (I) in Pyrrol (III) läßt sich spielend beim Erwärmen mit Ammoniak und Essigsäure bewirken; man muß hier wohl in erster Phase ein Aldehydammoniak-Additionsprodukt (II) annehmen:

$$\text{I}\ \begin{matrix} CH_2 \cdot CHO \\ | \\ CH_2 \cdot CHO \end{matrix} \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH)(NH_2) \\ | \\ CH_2 \cdot CH(NH_2)(OH) \end{matrix} \longrightarrow \text{III}\ \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad \diagdown NH. \\ CH = CH \end{matrix}$$

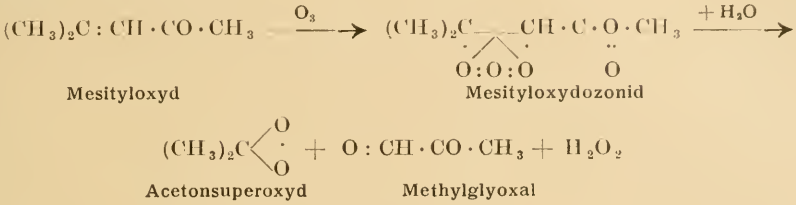
c) Beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid nach der Paalschen Methode[1]) endlich entsteht aus dem Butandial (I) das Thiophen (II).

$$\text{I}\ \begin{matrix} CH_2 \cdot CHO \\ CH_2 \cdot CHO \end{matrix} + P_2S_3 \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad \diagdown S. \\ CH = CH \end{matrix}$$

[2]) Baeyer und v. Liebig, B. *31*, 2106 (1898).

3. *Ketone, Ketoaldehyde und Dialdehyde entstehen nach Harries*[1]) *durch Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen und Spaltung der entstehenden Ozonide.*

So entsteht aus Mesityloxyd und Ozon das Methylglyoxal nach folgenden Formeln:

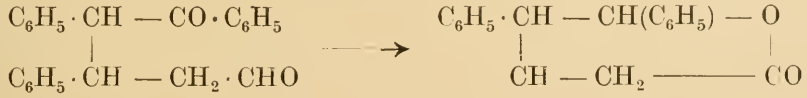


Über die **Darstellung** vgl. unter Ozonide S. 304.

In ähnlicher Weise läßt sich der Mesoxaldialdehyd CHO·CO·CHO aus Phoron $(CH_3)_2C = CH \cdot CO \cdot CH = C(CH_3)_2$ darstellen.

4. H. Meerwein[2]) hat gefunden, daß die *1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde sich leicht durch Anlagerung von Desoxybenzoin an α,β-ungesättigte Aldehyde und durch Anlagerung von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone darstellen lassen.* Bemerkenswert ist, daß sich nicht das Carbonyl der ungesättigten Aldehyde mit der reaktionsfähigen Methylengruppe des Desoxybenzoins oder Phenylacetaldehyds kondensiert, sondern daß sich letztere beiden Verbindungen zum Teil mit überraschender Leichtigkeit an die Doppelbindungen der ersteren addieren. So wurden die Additionsverbindungen von Desoxybenzoin an Acrolein, Crotonaldehyd, α-Methyl-β-äthylacrolein und Zimtaldehyd und von Phenylacetaldehyd an Zimtaldehyd, Benzalacetophenon und Benzalacetessigester dargestellt und ihre Konstitution bewiesen.

Die erhaltenen 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde gehen bei der Behandlung mit Natriumalkoholatlösung in die isomeren δ-Lactone über, z. B.



β-Phenyl-β-desylpropionaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CHO$ ententsteht aus Zimtaldehyd und Desoxybenzoin in kaltem Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat. Krystallisiert aus Ligroin in Nädelchen vom Schmelzpunkt 176,5—177°. **α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyd** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)CH(C_2H_5)CH(CH_3) \cdot CHO$ entsteht aus α-Methyl-β äthylacrolein und Desoxybenzoin in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat. Zähflüssiges Öl. **β-Desylpropionaldehyd** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ entsteht aus Acrolein und Desoxybenzoin in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat. Hellgelbes Öl. **α,β-Diphenyl-γ-carbäthoxyl-δ-keto-n-capronaldehyd** $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO$ entsteht aus Benzalacetessigester und Phenylacetaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (5—10°). Krystallisiert aus Alkohol in rhombischen Blättchen mit 1 Mol. H_2O. Schmelzp. 149° unter Schäumen.

---

[1]) Harries, B. *36*, 1934 (1903); Harries und Türk, B. *38*, 1630 (1905); Harries und Boegemann, B. *42*, 439 (1909).

[2]) H. Meerwein, J. pr. [2], *97*, 225 (1918).

b) Diketone.

α-Diketone oder 1,2-Diketone.

1. Einführung der Gruppe — CO — CO —.

1. *Man erhält die α-Diketone oder 1,2-Diketone mit der charakteristischen Gruppe — CO · CO — aus ihren Monoximen*, den Isonitrosoketonen, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone entstehen, *durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.*

$$\underset{\text{Methyläthylketon}}{CH_3 \cdot CO — CH_2 \cdot CH_3} \xrightarrow{HNO_2} \underset{\text{Isonitrosomethyläthylketon, Diacetylmonoxim}}{CH_3 \cdot CO — C(NOH) \cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Diacetyl}}{CH_3 \cdot CO — CO \cdot CH_3}.$$

Darstellung von Diacetyl[1]**.** Es werden 850 ccm Methyläthylketon, 30 ccm Salzsäure (1,19) und 1 l Amylnitrit zur Reaktion gebracht und das gebildete Diacetylmonoxim mit etwa 2 l einer verdünnten Natronlauge ausgeschüttelt. Je ½ l dieser alkalischen Flüssigkeit wird in einem 4-l-Kolben mit 1 l Wasser verdünnt und mit ca. 400 ccm 25%iger Schwefelsäure neutralisiert. Dann werden noch 300 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und das Gemisch, das sich stark erwärmt hat, einer flotten Wasserdampfdestillation unterworfen. Man destilliert 2 l über, wozu etwa 1½ Stunden erforderlich sind. Von den aus den verschiedenen Portionen vereinigten Destillaten werden je 3 l mit 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und je 1 l abdestilliert, wiederum je 3 l dieser Destillationsstufe vereinigt und nach Zugabe von 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure destilliert. In dem hierbei vorzulegenden Scheidetrichter fängt man 200 ccm auf, trennt das sich direkt abscheidende Diacetyl von der wäßrigen Lösung und destilliert weitere 500 ccm ab. Die vom Diacetyl abgehobenen wäßrigen Lösungen werden mit den letzten Destillaten vereinigt, die Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt, abermals unter Vorlage eines Scheidetrichters destilliert und ca. 300 ccm aufgefangen. Das Diacetyl wird wiederum abgehoben und der Nachlauf, in gleicher Weise destilliert, ergibt dann den Rest der Ausbeute. Das Diacetyl wird mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Auf diese Weise lassen sich in 2½ Tagen bequem 500—600 g Diacetyl darstellen. Man erhält aus 4 kg Methyläthylketon ca. 1300 g reines Diacetyl.

Darstellung des Diacetyl-monoxims $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$[2]**).** 850 ccm Methyläthylketon werden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) vermischt und unter beständigem Rühren mit einer Turbine 1 l Amylnitrit tropfenweise hinzugefügt (im Verlauf von etwa 2 Stunden). Während dieser Operation soll die Temperatur des Reaktionsgemisches ziemlich genau auf 50° gehalten werden. Die nun gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit etwa 800 g zerstoßenem Eis, sowie 800 g 33%iger Natronlauge versetzt und 1 Stunde lang im Schüttelapparat geschüttelt. Die dunkler gefärbte Lauge wird im Scheidetrichter von der amylalkoholischen Schicht getrennt und zur Entfernung des Amylalkohols 2—3mal mit der gleichen Äthermenge ausgeschüttelt.

Nun wird mit Eisessig zweckmäßig unter Kühlung angesäuert, um eine ölige Abscheidung des Oxims zu verhindern. Das ausgefallene Diacetylmonoxim wird kräftig abgesaugt und mit eiskaltem, essigsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird zur Befreiung von Verunreinigungen hydraulisch gepreßt. Man verfährt am besten so, daß man in der ersten ½ Stunde einen Druck von 200 Atmosphären wirken läßt, welchen man in der nächsten ¾ Stunde auf 300 Atmosphären steigert. Das Diacetylmonoxim ist alsdann nur noch ganz schwach rosa gefärbt und fast vollkommen trocken. Zur vollständigen Reinigung wird das Produkt aus wenig Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Auch das so gereinigte Produkt wird zur Beseitigung der Mutterlauge ½ Stunde hindurch bei 300 Atmosphären hydraulisch gepreßt und schließlich über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute muß man möglichst rasch arbeiten, weswegen das jedesmalige hydraulische Pressen unerläßlich ist. Die Ausbeuten an dem so dargestellten Diacetylmonoxim betragen 63% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 74°; das ganz reine Produkt schmilzt bei 76°. Letzteres wird erhalten, indem man

[1]) Diels und Mitarbeiter, B. *35*, 3290 (1902); *40*, 4336 (1907).
[2]) Diels und Farkas, B. *43*, 1957 (1910).

das Rohprodukt der Wasserdampfdestillation unterwirft und die übergegangene Flüssigkeit mit Äther ausschüttelt. Nach dem Verdampfen des letzteren bleiben große, rein weiße Krystalle zurück.

Das Dimethylglyoxim hat sich als außerordentlich empfindliches Reagens zum qualitativen Nachweis von Nickel neben Kobalt und unter anderen Bedingungen von Kobalt neben Nickel, sowie als anwendbar zur genauen quantitativen Nickelbestimmung erwiesen[1]). Da der allgemeinen Anwendung des Dimethylglyoxims dessen hoher Preis im Wege stand, hat Gandarin[2]) eine billige Darstellungsweise für diese Substanz ausgearbeitet. Sie besteht im Nitrosieren und darauf folgenden Oximieren von Methyläthylketon:

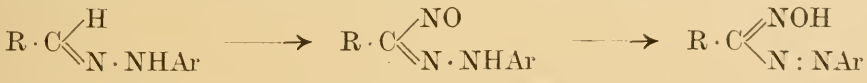
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CH_3.$$

Darstellung von Dimethylglyoxim. Zu einer frisch bereiteten Lösung von 850 ccm Methyläthylketon und 30 ccm Salzsäure (D. 1,19) werden unter lebhaftem Turbinieren allmählich 1000 ccm Amylnitrit zugesetzt, wobei die Temperatur durch Kühlung immer bei 40—50° gehalten werden muß. Dann werden sofort 800 g Eis und 378 g Natriumhydroxyd in 800 ccm Wasser zugesetzt, ½ Stunde geschüttelt, durch Abheben und Ausäthern vom Amylalkohol befreit und die wäßrige Lösung sofort mit Hydroxylaminchlorhydrat (800 g) umgesetzt. Ausbeute 600—700 g Dioxim.

2. *α-Diketone entstehen aus α-Ketoaldoximen mit Hilfe der Diazoverbindungen.* Aldehydarylhydrazone vereinigen sich mit aromatischen Diazoverbindungen leicht zu sogenannten Formacylverbindungen[3]):

Es ist bisher nicht möglich gewesen, eine analoge Reaktion bei den Aldoximen zu realisieren, doch konnten die den Formacylverbindungen entsprechenden Azoaldoxime auf anderen Wegen erhalten werden[4]).

Man kann ausgehen von Hydrazonen und dieselben mit salpetriger Säure (in Form von Amylnitrit + Äthylat) in Reaktion bringen:



Ferner kann man als Ausgangspunkt V. Meyers Nitroaldehydrazone („Arylazonitroparaffine") wählen. Entweder reduziert man dieselben in alkalischer Lösung (mit Schwefelammonium) und oxydiert die zunächst erzeugten Arylhydrazoaldoxime, oder man verwandelt die Nitroaldehydrazone mittels Diazomethan in die Nitronsäuremethylester und zerlegt die letzteren mit kochendem Wasser in Formaldehyd und Arylazoaldoxime.

Der erste Weg (der der Reduktion) ist der weitaus bequemere.

Ausgehend von der Überlegung, daß vielleicht von denjenigen Aldoximen, in denen der Gruppe CH : NOH eine Carbonylgruppe unmittelbar benachbart ist, das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe beweglicher und deshalb Diazoverbindungen gegenüber ähnlich reaktionsfähig sein würde wie in den Hydrazonen, hat W. Borsche[5]) Diazobenzol und einige andere aromatische Diazokörper auf eine alkalische Lösung des leicht zugänglichen Methylglyoxalmonoxims (Isonitrosoacetons) einwirken lassen.

---

[1]) L. Tschugaeff, B. *38*, 2520 (1905). [2]) A. Gandarin, J. pr. [2], *77*, 414 (1908).
[3]) Näheres hierüber s. v. Pechmann, B. *27*, 147, 320, 1679 (1894).
[4]) Bamberger, B. *35*, 57 (1902). [5]) W. Borsche, B. *40*, 737 (1907).

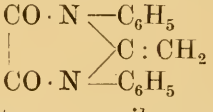
Dabei zeigte sich, daß die Azoaldoxime, die sich allem Anschein nach zunächst bilden, äußerst unbeständig sind und sich alsbald unter lebhafter Gasentwicklung wieder zersetzen; es entstehen Verbindungen, in denen das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe durch das Radikal der Diazoverbindung ersetzt ist, Monoxime von aliphatisch-aromatischen α-Diketonen:

$$H_3C \cdot CO \cdot C(:NOH)H \rightarrow [H_3C \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot N_2 \cdot Ar] \rightarrow H_3C \cdot CO \cdot C(:NOH)Ar,$$

aus denen dieselbe selbst durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht erhalten werden könnten. Und zwar ist *die Ausbeute an Diketonmonoxim in vielen Fällen so beträchtlich* (20—30% der theoretisch möglichen), *daß die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Isonitrosoaceton bei Gegenwart von Alkali zurzeit wohl die bequemste Darstellungsmethode für die betreffenden aliphatisch-aromatischen α-Diketonmonoxime und damit auch für die ihnen zugrunde liegenden α-Diketone sein dürfte.*

Darstellung von Acetylbenzoyl $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ durch Einwirkung von Isonitroso-aceton auf Diazobenzol. 18,6 g Anilin werden in 250 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, mit 13,8 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser diazotiert und die Diazolösung dann in eine durch schwimmendes Eis gekühlte Lösung von 17,4 g Isonitrosoaceton in 320 ccm 10%iger Natronlauge unter gutem Umrühren eingetragen. Dabei tritt zunächst ein Farbenumschlag nach rot und eine milchige Trübung, dann lebhafte Gas- und Schaumentwicklung ein. Nachdem sie beendet und der Schaum zu einem zähen, schwarzen, an den Gefäßwänden haftenden Harz zusammengesunken ist, wird filtriert und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Das rohe Acetylbenzoylmonoxim fällt dabei sogleich in krystallinischer Form aus und wird durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Kochen mit Tierkohle gereinigt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird es leicht in Hydroxylamin und freies Methylbenzoyl gespalten. Man wendet auf 4 g Oxim 60 ccm 10%iger Schwefelsäure an und erhält beinahe die theoretische Ausbeute an α-Diketon als ein leicht mit Wasserdämpfen flüchtiges, dunkelgelbes Öl, schwerer als Wasser und von sehr charakteristischem, süßlichem und zugleich chinonartig stechendem Geruch.

3. L. Tschugaeff[1]) hat zum Aufbau der α-Diketone die Organomagnesiumverbindungen mit dem Oxalsäurerest $\cdot CO \cdot CO \cdot$ in der Form der von v. Pechmann entdeckten Verbindung



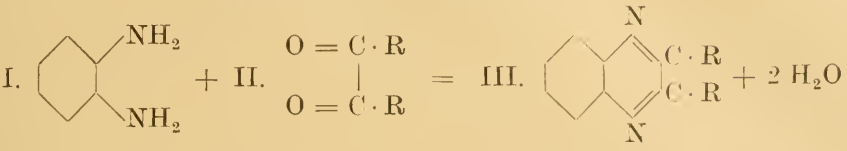
in Reaktion gebracht. Die letztere, von ihrem Entdecker als Vinylidenoxanilid bezeichnet, läßt sich leicht durch Kochen von einem Teil Oxanilid mit einem Teil Natriumacetat und zehn Teilen Essigsäureanhydrid darstellen. Die Synthese wurde bisher von Tschugaeff mit $CH_3 \cdot MgJ$ und $C_2H_5 \cdot MgBr$ durchgeführt, und es wurden die entsprechenden Diketone, das Diacetyl und Dipropionyl, erhalten. Nach Verarbeitung von 1 Mol. des Anilids auf etwas mehr als 2 Mol. der Magnesiumverbindung läßt man die halbflüssige Reaktionsmasse noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt dieselbe mit eiskaltem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Das hierbei gebildete Diketon wird, falls es flüchtig ist, mit Wasserdampf abgeblasen und so von den übrigen Reaktionsprodukten getrennt.

2. Erkennung der Gruppe — CO — CO —.

1. *Chinoxalinbildung.* Besonders charakteristisch für die α-Diketone

[1]) L. Tschugaeff, B. *40*, 186 (1907).

(II) ist ihre Fähigkeit, sich mit o-Phenylendiaminen (I) zu cyclischen Verbindungen, den Chinoxalinen (III), zu kondensieren[1]).



Die Chinoxaline sind meistens schwer lösliche, gut krystallisierende, gefärbte Körper von scharfem Schmelzpunkt, so daß sie leicht identifiziert werden können. Man verwendet als Reagens zweckmäßig das leicht zugängliche o-Phenylendiamin- oder o-Toluylendiaminchlorhydrat und erhitzt in alkoholischer Lösung oder Suspension äquimolekulare Mengen desselben und des zu untersuchenden Diketons.

Darstellung des Chinoxalins aus Dinitrophenanthrenchinon und o-Phenylendiamin. So gibt z. B. das 2,7-Dinitrophenanthrenchinon als α-Diketon mit o-Phenylendiamin das p,p-Dinitrodiphenylenchinoxalin (p,p-Dinitrophenanthrophenazin). Die alkoholische Suspension von 1 g des Chinons wird mit einer alkoholischen Lösung von 0,9 g o-Phenylendiaminchlorhydrat rückfließend gekocht. Unter starkem Aufquellen nimmt die Suspension eine hellere Färbung an. Die Reaktion ist nach $^3/_4$ Stunden beendigt. Durch einmaliges Krystallisieren aus 1100 ccm Benzol wird das Chinoxalinderivat in weißen blaßrot schimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 356° erhalten.

2. *Osazonbildung.* Mit Phenylhydrazin reagieren α-Diketone unter Bildung von Dihydrazonen, welche Osazone genannt werden. v. Pechmann, der die fetten α-Diketone entdeckte, hat auch auf die Verstärkung der Ketonreaktionen dieser Verbindungen im Vergleich mit den Monoketonen hingewiesen. Wie Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff[2]) gefunden haben, tritt diese Verstärkung der Ketonreaktionen bei den α-Diketonen, wonach sie eine Zwischenstellung zwischen den Aldehyden und Monoketonen einnehmen können, auch in ihrem Verhalten gegen salzsaures Phenylhydrazin hervor. Während dasselbe nur mit Aldehyden, nicht aber mit Monoketonen zu reagieren vermag, reagieren die α-Diketone leicht mit ihm, und zwar unter Bildung von Mono- und Di-Hydrazonen. Fügt man z. B. zu einer wäßrigen, salzsauren Phenylhydrazinlösung Diacetyl bei Zimmertemperatur hinzu, so fallen sofort Krystalle von Monophenylhydrazon (Schmelzpunkt 135°) aus; das Dihydrazon (Schmelzpunkt 239°) erhält man bei 1stündigem Erwärmen im Wasserbade.

H. v. Pechmann[3]) hat nun gefunden, daß die Osazone von einfacheren fetten α-Diketonen und von solchen, die nur ein aromatisches Radikal enthalten, durch Oxydationsmittel in intensiv bordeauxrote gefärbte Verbindungen übergehen, die ebensolche Lösungen bilden und zum Nachweis selbst geringer Mengen derartiger Osazone geeignet sind.

Zum Nachweis eines Osazons wird hiernach das zu prüfende Material mit einem Tropfen Alkohol benetzt und mit etwas Eisenchlorid gelinde erwärmt; schüttelt man nach dem Erkalten mit Äther, so nimmt derselbe bei Gegenwart eines Osazons eine rote bis rotbraune Färbung an. Wenn auch die Reaktion, wie eben erwähnt, keiner ganz allgemeinen An-

[1]) Hinsberg, A. *237*, 327 (1887).
[2]) Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff. B. *34*. 1699 (1901).
[3]) H. v. Pechmann. B. *21*. 2751 (1888).

wendung fähig ist, so wird doch immer dann, wenn sie überhaupt eintritt, auf die Anwesenheit eines Osazons geschlossen werden können.

Die nähere Untersuchung der gefärbten Oxydationsprodukte ergab, daß sich dieselben von den Osazonen durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Pechmann hat für dieselben die Bezeichnung Osotetrazone (II) in Vorschlag gebracht. Die in diesem Sinne gedachte Umwandlung des Diacetylosazons (I) ist hiernach durch folgende Gleichung zum Ausdruck zu bringen:

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH_3-C=N-NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3-C=N-NHC_6H_5 \end{matrix} + O = \text{II}\quad \begin{matrix} CH_3-C=N-N\cdot C_6H_5 \\ | \qquad | \\ CH_3-C=N-N\cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

3. Mit Hydroxylamin bilden die α-Diketone sowohl Monoxime (Isonitrosoketone) als auch Dioxime (Glyoxime). (Vgl. II. Bd., S. 789ff.) Letztere gehen bei der Behandlung mit Alkalien in innere Anhydride, Furazane genannt, über.

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C=O \\ | \\ CH_3\cdot C=O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\cdot C=NOH \\ | \\ CH_3\cdot C=NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\cdot C=N \\ | \quad \diagdown O \\ CH_3\cdot C=N \diagup \end{matrix}$$

Diacetyl — Diacetyldioxim Dimethylglyoxim — Dimethylfurazan

Darstellung von Dimethylfurazan[1]. Die Verbindung bildet sich in kleiner Menge beim Kochen von Dimethylglyoxim mit Natronlauge am Rückflußkühler, leichter erfolgt der Übergang beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160°. Die beste Ausbeute erzielt man, wenn je 1 Teil des Glyoxims mit 5—6 Teilen Ammoniakflüssigkeit 6 Stunden auf 160—170° erhitzt werden. Man trennt das als Öl abgeschiedene Furazan von der überstehenden Flüssigkeit, zieht letztere 1—2mal mit wenig Äther aus und schüttelt zur Entfernung ev. unverändert gebliebenen Dimethylglyoxims die vereinigten Öle mit Natronlauge durch. Das abgehobene Furazan geht bei der Destillation mit salzsäurehaltigem Wasser leicht über und siedet nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat bei 156° (744 mm Druck). Ausbeute etwa 90% der Theorie.

4. Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf α-Diketone können Monosemicarbazone, Disemicarbazone sowie cyclische Kondensationsprodukte beider entstehen[2]. (Vgl. II. Bd., S. 794ff.)

5. Phytochemische Reduktion von Diketonen[3]. Die phytochemische Reduktion mittels Hefe (s. S. 426 u. II. Band, S. 218) gelingt bei 1,2-Diketonen leicht. Diacetyl kann mit größter Leichtigkeit biochemisch hydriert werden und zwar asymmetrisch. Es wird linksdrehendes 2,3-Butylenglykol in einer Ausbeute von etwa 35% gewonnen.

Als Reduktionsmethode dient das Verfahren, das sich bei der entsprechenden Umwandlung der Aldehyde, der einfachen Ketone, der Nitrokörper usw. bewährt hat, nämlich die Einwirkung von gärender Hefe auf das Diacetyl. Das entstandene Butandiol wird durch Wasserdampfdestillation im Kohlensäurestrom aus dem Gärgut unter gewöhnlichem Druck abgeschieden und dann nach vorsichtiger Konzentration am Birektifikator durch Fraktionierung in reinem Zustande erhalten.

Benzil, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, liefert in der Hauptsache Benzoin,

[1]) L. Wolff, B. *28*, 69 (1895).

[2]) Man vgl. hierüber Thiele, A. *283*, 37 (1894); Posner, B. *34*, 3973 (1901); Biltz und Arnd, B. *35*, 344 (1902); Diels, B. *35*, 347 (1902).

[3]) C. Neuberg und F. F. Nord, B. *52*, 2248 (1919).

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Neben den Reduktionsprodukten ist in beiden Fällen eine verstärkte Bildung von Acetaldehyd auch hier nachzuweisen.

Reduktion von Diacetyl. Die Lösung von 400 g Zucker in 4000 ccm Leitungswasser wird mit 400 g Oberhefe zur Gärung gebracht und tropfenweise mit 24 g Diacetyl versetzt. Die CO_2-Entwicklung wird durch die Substanz auffallenderweise nicht im geringsten gehemmt. Das Gemisch bleibt bei Zimmertemperatur stehen und wird nach Verlangsamung der Gärung am 5. Tage in einen Brutschrank von 37° gestellt; obgleich der charakteristische chinonartige Geruch des Diacetyls nicht mehr wahrzunehmen ist, werden nochmals 200 g Zucker und 200 g Hefe hinzugefügt. Nach weiteren 4 Tagen ist die neu entfachte Gärung beendet.

Das Gärgut wird nunmehr aus großen Glasgefäßen im Kohlensäurestrom der Wasserdampfdestillation bei Atmosphärendruck unterworfen.

Bei der Schwerflüchtigkeit des Butylenglykols müssen 10 l Wasserdampfdestillat aufgefangen werden.

Dasselbe wird durch einen Tropftrichter in den Destillationskolben fließend, in drei Portionen an achtkugeligen Birektifikatoren von Äthylalkohol und Wasser befreit. Die zurückbleibende, insgesamt etwa 40 ccm betragende dickliche Flüssigkeit wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und mehrere Tage hindurch über reichlichen Mengen frisch geglühten Natriumsulfats scharf getrocknet. Dann wird rektifiziert: man erhält 8,3 g eines dickflüssigen, farblosen Liquidums vom Sdp. 181—182°. Es zeigt eine Linksdrehung von 2,4° im 1-dm Rohr.

β-Diketone oder 1,3-Diketone.

1. Einführung der β-Diketongruppe.

Man stellt die α-Diketone gewöhnlich dar durch Kondensation von Säureestern mit Ketonen, eine Reaktion, welche von Claisen entdeckt wurde und sehr allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist. Außer mit Ketonen lassen sich die Säureester auch mit Säureestern kondensieren, wobei dann an Stelle von β-Diketonen $R \cdot CO — CH_2 — CO \cdot R'$ die β-Ketonsäureester $R \cdot CO — CH_2 — COOR'$ erhalten werden. Für diese „Esterkondensation", d. h. also die unter Alkoholaustritt statthabende Einwirkung eines Säureesters $R \cdot COO \cdot C_2H_5$ auf die einem Keton oder Säureester angehörenden Gruppen $CH_3 \cdot CO —$ und $R \cdot CH_2 \cdot CO —$ können nach den Untersuchungen von Claisen[1]) und seinen Schülern die folgenden Kondensationsmittel benutzt werden: 1. Eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat, 2. alkoholfreies Natriumäthylat, 3. metallisches Natrium, 4. Natriumamid[2]).

Darstellung von Acetylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Man erhält es durch Kondensation von Essigester mit Aceton unter Verwendung von einem der eben genannten Mittel. Es entsteht schließlich das Natriumsalz des Acetylacetons, das man in das Kupfersalz überführt; aus letzterem wird das Keton mittels verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

$$\underset{\text{Essigsäureäthylester}}{CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5} + \underset{\text{Aceton}}{H_3C \cdot CO \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Natriumsalz des Acetylacetons}}{CH_3 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Acetylaceton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}.$$

a) *Verwendung von Natrium als Kondensationsmittel*[3]). Je 100 g Natrium werden in Stücken abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einen 4—5 l fassenden Kolben gepreßt, in welchen man vorher, um die Oxydation des Metalls zu verhindern, eine kleine Menge (30—50 ccm) trocknen Äthers eingefüllt hat. Der Kolben wird mit Rückflußkühler verbunden, durch eine Kältemischung gut abgekühlt und mit 900 ccm vorher

---

[1]) Claisen, B. *22*, 1009; *23*, Ref. 40 (1890); *38*, 709 (1905).

[2]) Die Agenzien sind hier nach dem Grade ihrer Wirkung geordnet, so daß 1. das am schwächsten und 4. das am stärksten wirkende Agens darstellt.

[3]) Claisen, A. *277*, 168 (1894).

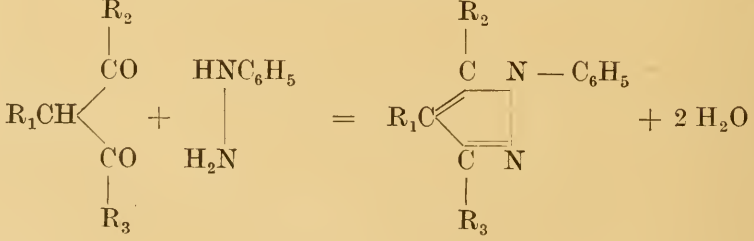
gekühltem Essigäther beschickt. Unter fortdauernder Abkühlung mit einer Kältemischung gibt man nach und nach 314 ccm Aceton hinzu, indem man nach jedem Zusatz gut umschüttelt und mit dem Zugeben von neuem Aceton wartet, bis die ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist; zu langsames Zufügen ist nicht vorteilhaft, da dann das Natrium Zeit findet, eine nicht unbeträchtliche Menge des Essigäthers in Natracetessigäther zu verwandeln. Nach beendetem Eintragen wird der Kolben noch einige Stunden in der Kältemischung oder in Eiswasser und dann noch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Zufügen von 1½ l Eiswasser löst man hierauf das Natriumacetylaceton auf, trennt die gelbe, wäßrige Schicht von dem aufschwimmenden Essigäther und säuert sofort mit Essigsäure eben an. Schon vorher hat man ½ kg gepulvertes käufliches Kupferacetat mit 5—6 l Wasser einige Stunden erwärmt und die Lösung von dem ungelösten basischen Salz abfiltriert. Diese wird nun (noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen Kupferacetat wieder auskrystallisiert sind) zu der eben erwähnten angesäuerten Flüssigkeit zufließen gelassen, worauf sich reichlich blaues Kupferacetylaceton abscheidet, welches man nach einigen Stunden scharf absaugt. In noch feuchtem Zustande wird dasselbe in einer mäßigen Menge Äther suspendiert und unter gutem Durchschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure (20%iger) versetzt, bis alles Feste verschwunden ist und das Ganze sich in zwei klare Schichten, eine untere wäßrige Kupfervitriollösung und eine obere ätherische gelbgefärbte, getrennt hat. Nach Abheben der letzteren und Trocknen über Chlorcalcium wird der Äther mit einem Hempelschen Perlendephlegmator abdestilliert und der Rückstand fraktioniert; ziemlich die ganze Menge geht bei 125—140°, weitaus das meiste bei 135—140°, über. Die Ausbeute beträgt bei den angegebenen Verhältnissen ca. 160—170 g. Der Siedepunkt des Diketons liegt scharf bei 139° (746 mm).

b) *Verwendung von Natriumamid als Kondensationsmittel*[1]). 34 g feingepulvertes Natriumamid werden in eine Mischung von 120 ccm Essigester und 32 ccm Aceton unter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich eingetragen. Sofort stellt sich starke Ammoniakentwicklung ein. Nachdem das Gemenge einige Stunden bei 0° und weitere 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, wird es mit Eiswasser versetzt und die wäßrige Schicht abgehoben. Aus der letzteren fällt nach Ansäuern mit Essigsäure und Zugabe von konzentriertem, wäßrigem Kupferacetat das blaugrüne Kupferacetylaceton aus. Die Menge beträgt 25 g, entsprechend 20 g Acetylaceton, ist also etwas größer als nach der Methode a).

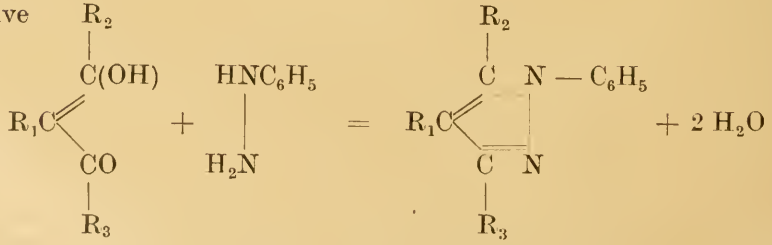
2. Nachweis.

1. *Pyrazolinreaktion zum Nachweis der β-Diketoverbindungen.*

Mit Phenylhydrazin vereinigen sich die β-Diketoverbindungen beim Erwärmen zu 1-Phenylpyrazolen entsprechend dem Schema[2]):

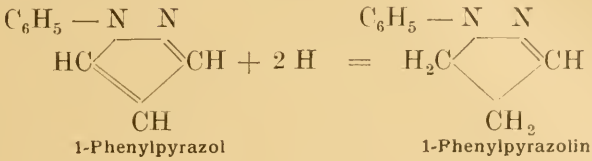


respektive



[1]) Claisen, B. *38*, 695 (1905). [2]) L. Knorr, B. *18*, 311 (1885); A. *238*, 37.

Dieselben können leicht mit Hilfe einer empfindlichen Farbenreaktion nachgewiesen werden. Sie lassen sich nämlich leicht zu Pyrazolinbasen reduzieren, z. B.



1-Phenylpyrazol 1-Phenylpyrazolin

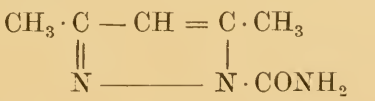
welche unter dem Einfluß oxydierender Mittel, wie Chromsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd usw. charakteristische fuchsinrote bis blaue Farbstoffe liefern. Die Reaktion ist von Knorr entdeckt und **Pyrazolinreaktion** genannt worden[1]). Die Ausführung derselben geschieht zweckmäßig in folgender Weise[2]):

Ein Pröbchen der Pyrazolbase wird im Reagierglas in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung ein Stückchen Natrium geworfen. Nach der Auflösung des Metalls verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol und sammelt die Pyrazolinbase durch Ausäthern. Der Ätherrückstand wird in ziemlich starker Schwefelsäure aufgelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen Natriumnitrit- oder Kaliumdichromatlösung zugefügt, wobei schön fuchsinrote bis blaue Färbungen eintreten.

Die Pyrazolinfarbstoffe sind sehr unbeständig und scheinen Salze von Basen zu sein, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen.

Es sei besonders hervorgehoben, daß die Pyrazolinreaktion allgemeine Anwendung nur bei denjenigen sauerstofffreien Pyrazolbasen zu finden scheint, welche sich vom Phenylhydrazin ableiten. Es ist wohl das Eintreten der Reaktion von der Anwesenheit des Benzolrestes in der Stellung 1 bedingt. Denn die Pyrazolinreaktion versagt gänzlich bei allen Pyrazolen, welche sich aus dem Hydrazinhydrat gewinnen lassen, selbst wenn sie im Pyrazolkern durch Benzolreste substituiert sind.

2. Ähnlich wie mit Phenylhydrazin liefern die β-Diketone auch mit *Semicarbazid Pyrazolabkömmlinge*[3]). So z. B. erhält man aus Acetylaceton und Semicarbazidchlorhydrat das 3,5-Dimethylpyrazol-1-carbonamid



1 g Acetylaceton wird in ca. 10—15 ccm Alkohol gelöst, mit 1,1 g Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig kaltem Wasser und mit der berechneten Menge Natriumacetatlösung versetzt. Nach einiger Zeit fällt die vorstehend genannte Verbindung als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Schmelzpunkt 111,4—112,4°.

3. *Isoxazolbildung. Mit Hydroxylamin vereinigen sich die α-Diketone zu Isoxazolen*[4]):

Monoxim des aci-Benzoylacetons Phenylmethylisoxazol

[1]) L. Knorr, B. *18*, 2259 (1885); A. *238*, 200.
[2]) L. Knorr, B. *26*, 101 (1893). [3]) Posner, B. *34*, 3973 (1901).
[4]) Claisen, B. *24*, 3900 (1901).

Isoxazole bilden sich mit Leichtigkeit aus allen Verbindungen, welche die Atomgruppierungen $-C-CO-CH_2-CO-C-$ und $-C-CO-CHR-CO-C-$ enthalten. Die Isoxazolbildung kann also ebenso wie die Pyrazolbildung als Erkennungsmittel für das Vorhandensein einer solchen Gruppe benutzt werden. Die Einwirkung des Hydroxylamins erfolgt sehr leicht; letzteres braucht nicht in freiem Zustande (in alkalischer Lösung), sondern kann als salzsaures Salz angewandt werden. In der Regel wird so verfahren, daß das betreffende Diketon in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat so lange auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis eine mit Alkohol verdünnte Probe mit Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr gibt, was meist nach 1—2 Stunden der Fall ist. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Isoxazol durch ein- oder zweimaliges Rektifizieren gereinigt.

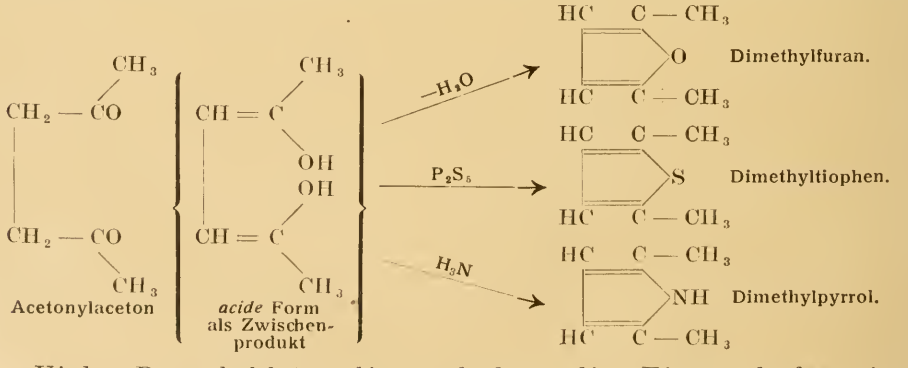
Nur bei cyclischen β-Diketonen sind sowohl Mono- als auch Dioxime erhältlich.

γ-Diketone oder 1,4-Diketone.

Als Beispiel von γ-Diketonen sei das Acetonylaceton (2,5-Hexandion) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ genannt, *welches am bequemsten aus β-Diacetbernsteinsäureester durch Kochen mit Soda- oder Pottaschelösung dargestellt werden kann*[1]).

Darstellung von Acetonylaceton. 100 Teile Diacetbernsteinsäureester werden mit 600 Teilen einer 20%igen Pottaschelösung 1 Stunde an einem gutwirkenden Rückflußkühler gekocht. Es resultiert eine klare, gelbgefärbte Lösung, aus der der größte Teil des Acetonylacetons durch Zusatz von ca. 130 Teilen Pottasche als Ölschicht abgeschieden wird. Den Rest entzieht man der Pottaschelösung durch Äther. Das mit Pottasche getrocknete Diketon wird durch Destillation gereinigt. Siedepunkt 191° bei 750 mm.

Die γ-Diketone sind charakterisiert durch die Leichtigkeit, mit der sie in Derivate des Furfurans, Pyrrols und Thiophens übergehen.

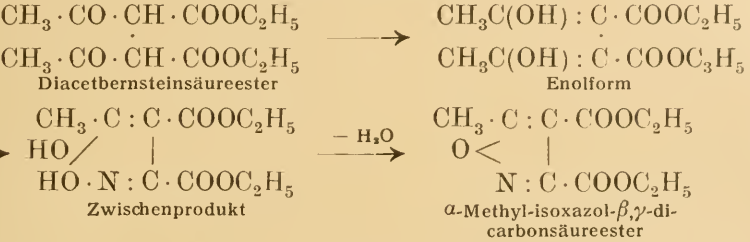


Viele Pyrrolabkömmlinge haben die Eigenschaft, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan intensiv rot zu färben, und L. Knorr hat diese Pyrrolreaktion zum Nachweis von 1,4-Diketonen[2]) in Vorschlag gebracht. Zur Ausführung empfiehlt sich nach L. Knorr folgendes Verfahren: Man löst eine kleine Probe der zu

[1]) L. Knorr, B. *33*. 1219 (1900). [2]) L. Knorr, B. *19*. 46 (1886).

prüfenden Substanz in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure hinzu, kocht das Gemisch etwa ½ Minute lang, fügt sodann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht nochmals, während man einen Fichtenspan in die Dämpfe einführt. Intensive Rötung des Spans zeigt die Anwesenheit eines 1,4-Diketons in der Lösung an. Die Reaktion ist, da sie außer von Pyrrolen auch von anderen Verbindungen hervorgerufen werden kann, mit Vorsicht zu gebrauchen[1]).

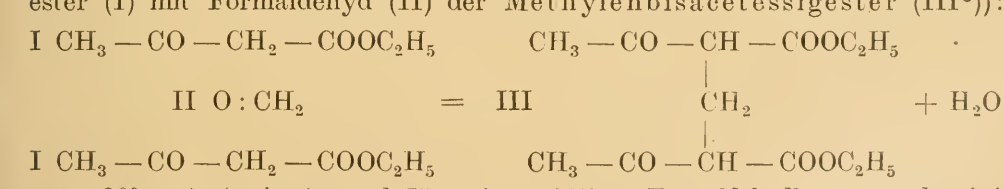
Die Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf γ-Diketone führt unter gewissen Bedingungen zu Isoxazolen[2]).



Darstellung von α-Methyl-isoxazol-β,γ-dicarbonsäureäthylester. 10 g Diacetbernsteinsäureester werden allmählich in 40 ccm rote, rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,525 eingetragen. Durch Außenkühlung mit Eis wird dafür gesorgt, daß hierbei die Temperatur nicht über +5° steigt. Der Ester geht sogleich in Lösung, und die Salpetersäure färbt sich dabei heller. Wenn aller Ester eingetragen ist, was etwa ½ Stunde in Anspruch nimmt, läßt man, damit die Reaktion vollständig zu Ende geführt wird, noch 1 Stunde in Eis stehen und gießt die Reaktionsflüssigkeit dann auf 200 g fein gestoßenes Eis. Hierbei scheidet sich ein Öl aus, das alsbald erstarrt. Man krystallisiert das Reaktionsgemisch zur Reinigung aus Alkohol um und erhält eine Ausbeute von etwa 3 g. Der so erhaltene Ester bildet große, tafelförmige, farblose Krystalle und schmilzt bei 56—57°.

1,5 Diketone.

1,5-Diketone entstehen entweder durch Kondensation von Aldehyden mit β-Ketonsäureestern oder β-Diketonen oder durch Anlagerung von Körpern mit „sauren" Methylenwasserstoffatomen an αβ-ungesättigte Ketone oder Ketonsäureester. Beispielsweise bildet sich durch Kondensation von Acetessigester (I) mit Formaldehyd (II) der Methylenbisacetessigester (III[3])):

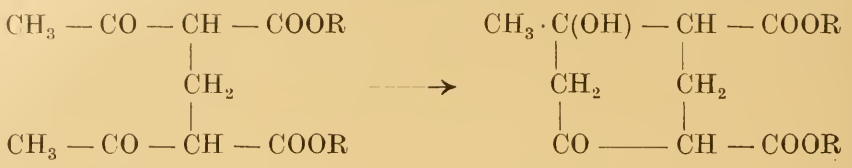


260 g Acetessigester und 75 g einer 40%igen Formaldehydlösung werden bei Sommertemperatur zusammengegeben. Beim Umschütteln tritt nach kurzer Zeit klare Mischung ein, die Lösung erwärmt sich, und nach 3 Stunden haben sich zwei Schichten gebildet. Nach 48stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Öl mit Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute 230 g. In kleinen Portionen läßt sich der Ester bei starkem Minderdruck ohne Zersetzung destillieren, er siedet bei 215—218° korr. und 35—37 mm Druck.

Bei denjenigen 1,5-Diketonen nun, die ein einem Carbonyl benachbartes Methyl, oder allgemeiner ausgedrückt, die in der Stellung 6 zu einem

[1]) Man vgl. C. Neuberg, C. *1904*, II; J. Schmidt u. R. Schall, B. *40*, 3002 (1907).
[2]) J. Schmidt und Widmann, B. *41*, 1252 (1908); B. *42*, 1869 (1909).
[3]) P. Rabe, A. *332*, 11 (1904).

der beiden Carbonyle ein „bewegliches" Wasserstoffatom enthalten, kann intramolekulare Aldolkondensation, z. B.



unter Bildung von 1,5-Cyclohexanolonen (cyclischen Ketonalkoholen) erfolgen[1]).

So kann man zur Darstellung des vorstehend formulierten cyclischen Ketonalkohols, des β-3-Methylcyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureesters-(4,6) sowohl vom fertigen Methylenbisacetessigester wie direkt von Formaldehyd und Acetessigester ausgehen. Am bequemsten hat sich die zweite Methode erwiesen.

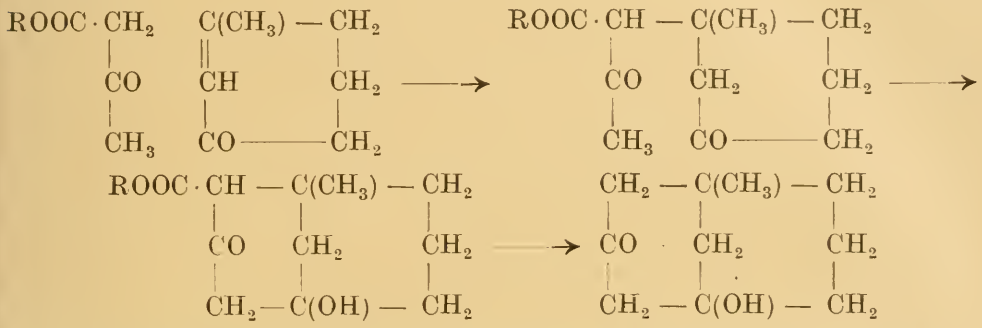
Darstellung von β-3-Methylcyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(2,6). 520 g Acetessigester, 60 g feinpulverisierter p-Formaldehyd und 20 g Piperidin werden in einer geräumigen Pulverflasche gut geschüttelt. Die Kondensation beginnt sofort; es scheidet sich Wasser aus und gleichzeitig tritt starke Erwärmung ein, so daß mit Brunnenwasser gekühlt werden muß. Sobald der größte Teil des p-Formaldehyds in Reaktion getreten ist, wird zur Entfernung des abgespaltenen Wassers trocknes Natriumsulfat hinzugefügt, noch einige Zeit weitergeschüttelt und das Reaktionsgemisch schließlich bei 0° sich selbst überlassen. Nach 2tägigem Stehen wird von den anorganischen Salzen abfiltriert. Im Filtrat beginnt nach etwa 8 Tagen die Krystallisation der cyclischen Verbindung in Form feiner Nädelchen und nach weiteren 8 Tagen hat sich eine halbfeste Masse gebildet. Sie wird abfiltriert und der Rückstand mit 60%igem Alkohol gut ausgewaschen. Aus der öligen Mutterlauge scheiden sich beim längeren Stehen im Eisschranke noch weitere Mengen der cyclischen Verbindung ab. Ausbeute ca. 110 g.

Die Unterscheidung der 1,5-Cyclohexanolone von den 1,5-Diketonen gelingt leicht auf Grund ihres Verhaltens gegen verschiedene Reagenzien, nämlich: Die 1,5-Diketone gehen mit Ammoniak in Dihydropyridine und mit Hydroxylamin in Pyridine über[2]). Da an ihrem Aufbau zumeist β-Ketonsäureester oder β-Diketone beteiligt sind, so lassen sich die Carbonylgruppen auch noch mit Hilfe von Natriumäthylat (Salzbildung), Hydroxylamin (Synthese von Isoxazolonen bez. Isoxazolen), Hydrazinen (Synthese von Pyrazolonen bez. Pyrazolen) nachweisen. Die 1,5-Cyclohexanolone dagegen geben die Reaktionen eines Alkohols wie eines Ketons. Als Alkohole liefern sie Acylderivate und als Ketone mit Ammoniak Imine, $>CO \rightarrow >C=NH$. Besitzen sie aber zugleich den Charakter eines β-Ketonsäureesters oder β-Diketones, so treten außerdem die eben erwähnten Umsetzungen mit Natriumäthylat, Hydroxylamin oder Hydrazinen ein.

Schließlich ist noch anzuführen, daß auf der Neigung der 1,5-Diketone zur intramolekularen Aldolkondensation eine Methode zur *Synthese bicyclischer Systeme mit Brückenbindung* beruht. Sie zerfällt in drei Phasen. Die erstere stellt die Übertragung einer Reaktion von der aliphatischen auf die alicyclische Reihe dar; durch Anlagerung von Acetessigester an α-,β-ungesättigte Cyclohexenone entstehen nämlich 1,5-Diketone, die das eine Carbonyl im Ringe, das andere in der Seitenkette enthalten und zweckmäßig als semicyclische bezeichnet werden. In der zweiten Phase lagern sich diese

[1]) P. Rabe, A. *360*, 265 (1908).
[2]) Z. B. Äthyliden-bisbenzoylessigester. A. *323*, 88 (1904).

semicyclischen Diketone unter Bildung einer Brücke um. In der dritten endlich wird die aus dem Acetessigester herstammende Carbäthoxylgruppe eliminiert[1]). Die Methode sei an folgendem Beispiele näher dargelegt. Man kocht ein Gemisch von Acetessigester und Methylcyclohexenon mit Natriumäthylatlösung und erhitzt das gebildete Zwischenprodukt, ohne es zu isolieren, mit wäßrig-alkoholischer Lauge. Dabei vollziehen sich folgende Vorgänge:



Der vorstehende cyclische Ketonalkohol, das Endprodukt der Reaktion, ist als 1-Methylbicyclo-[1,3.3]-nonan-5-ol-7-on zu bezeichnen.

Darstellung von 1-Methylbicyclo-[1,3,3]-nonan-5-ol-7-on. 110 g Methylcyclohexenon, 260 g Acetessigester und 1000 ccm Natriumäthylatlösung, enthaltend 23 g Natrium, werden 48 Stunden in schwachem Sieden erhalten. Dann wird eine Auflösung von 270 g Ätzkali in 1350 ccm Wasser hinzugefügt und noch 18 Stunden erhitzt. Nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf wird das ausgeschiedene Öl mit Äther gesammelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. So resultieren 96 g eines rotbraun gefärbten Öles, welches bei der fraktionierten Destillation unter starkem Minderdruck in 35 g unverändertes Methylcyclohexenon und in 24 g Methylcyclononanolon zerlegt werden kann.

1,6-Diketone usw.

1. *Die Dichloride der zweibasischen Säuren bilden mit den Organozinkverbindungen die korrespondierenden symmetrischen Diketone*[2]).

$$COCl \cdot (CH_2)_n \cdot COCl + 2\,RZnJ = 2\,ZnJCl + R \cdot CO \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot R$$

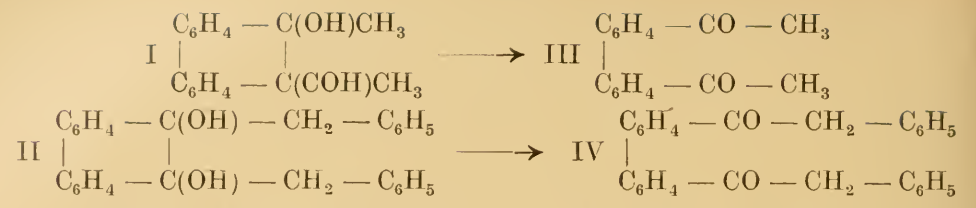
Die Kondensation der Dichloride mit den Organozinkverbindungen geht von der Adipinsäurereihe ab glatt (Ausbeute 75—90%) vor sich. Bei der Bernstein- und Glutarsäurereihe gelingt die Reaktion dagegen nicht; hier entstehen als Hauptprodukte γ- und δ-Lactone. Es wurden so z. B. dargestellt: Decandion — 3,8, Fp. 62°. Undecandion — 3,9, Fp. 68° usw.

2. *Darstellung von Diketonen durch Oxydation von ditertiären Alkoholen. Die aus Phenanthrenchinon mit magnesiumorganischen Verbindungen entstehenden ditertiären Alkohole lassen sich in essigsaurer Lösung leicht durch Chromsäure zu Diketonen oxydieren*[3]).

Die Methyl- und die Benzylverbindung (I und II) geben gut krystallisierende Diketone (III und IV). Die Oxydation verläuft also unter Lösung einer Kohlenstoffbindung.

---

[1]) Rabe, A. *360*, 268 (1908).
[2]) E. Blaise und A. Koehler, C. r. *148*, 489 (1909).
[3]) Zincke, A. *362*, 242: *363*, 302 (1908).

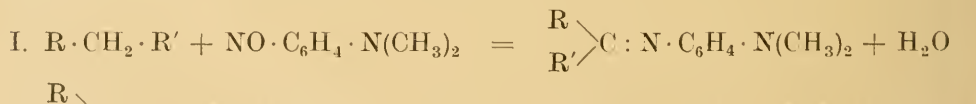


Darstellung von o,o′-Diacetophenon (o,o′-Diacetyl-diphenyl, Formel III). 15 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon werden in kleinen Portionen unter Kühlung und tüchtigem Umschütteln in eine ätherische Lösung von Magnesiumjodmethyl — bereitet aus 4,6 Magnesium, 30 g Methyljodid und 100 ccm wasserfreiem Äther — eingetragen, wobei sich eine zähe, blaugrüne Masse zu Boden setzt. Nach 1stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade destilliert man die Hauptmenge des Äthers ab, kocht den Rückstand 2 Stunden am Rückflußkühler mit 200 ccm wasserfreiem Benzol, läßt erkalten, gießt die tiefblaue Lösung in Eiswasser und schüttelt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung. Die Benzolätherlösung kocht man mit Tierkohle und einigen blanken Kupferspänen, läßt abdunsten und krystallisiert das rötlich gefärbte Rohprodukt aus Chloroform oder Benzolbenzin um. Die Ausbeute beträgt bis zu 60% der berechneten.

Das so erhaltene Dimethyl-dioxy-dihydrophenanthren (I) wird in der zehnfachen Menge heißem Eisessig gelöst und nach und nach die zur Oxydation ausreichende Menge 10%iger wäßriger Chromsäurelösung zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich das o, o′-Diacetophenon nahezu quantitativ ab; zur Reinigung krystallisiert man es aus Eisessig oder Alkohol um und erhält es so in kleinen, glänzenden Blättchen, die bei 84° schmelzen.

Triketone.

1. Die von F. Sachs[1]) angegebene Methode zur Darstellung vizinaler, aliphatischer Triketone ist bisher die einzige geblieben. *Sie beruht auf der Reaktion zwischen aromatischen Nitrosoverbindungen und sauren Methylenderivaten.* Diese beiden Körperklassen verbinden sich bei Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel unter Wasseraustritt zu Azomethinen, die ihrerseits durch Mineralsäuren wieder unter Wasseraufnahme zerlegt werden. Es erfolgt jedoch die Spaltung jetzt im umgekehrten Sinne wie die Kondensation; an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe tritt Sauerstoff und aus der Nitrosogruppe bildet sich der Aminorest. Schematisch läßt sich der Vorgang bei der Kondensation und Spaltung durch die folgenden beiden Gleichungen wiedergeben:



Mittels dieser Reaktion (R = R′ = $CO \cdot CH_3$) wurde das erste und einfachste Triketon der aliphatischen Reihe, das Triketopentan $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ und auch das 2,3,4-Triketohexan $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ dargestellt.

Darstellung von 2,3,4-Triketohexan. 20 g Diketohexan[2]) vom Siedepunkt 158° werden mit 26 g Nitrosodimethylanilin und 90 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt

[1]) F. Sachs, B. *34*, 3047 (1901); *40*, 2714 (1907).
[2]) Claisen, B. *22*, 1014 (1889).

und zu der siedenden Flüssigkeit 3,4 ccm Natronlauge (spez. Gew. = 1,36) zugegeben. Nachdem in ungefähr 1 Minute Farbenumschlag von grün in dunkelrot eingetreten ist, wird die Flüssigkeit vom Wasserbad entfernt, bleibt aber auch dann unter Aufschäumen in lebhaftem Sieden, welches man bei zu heftiger Reaktion zuweilen durch Kühlen mit Wasser mäßigen muß. Die Reaktion ist nach ungefähr 3—4 Minuten beendet. Man kühlt nun stark ab und vermischt mit 300 ccm Äther, wodurch das bei der Kondensation entstandene Natriumacetat gefällt wird. Die filtrierte Lösung wird im Scheidetrichter unter Schütteln durch ein Gemisch von 120 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,16) und 40 ccm Wasser gespalten und die schwefelsaure Lösung 5—6mal mit je 300 ccm Äther behandelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch Abdampfen vom Äther befreit, der Alkohol im Vakuum fortgebracht und der Rückstand im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nach dieser Methode wurde auch das erste gemischte aliphatisch-aromatische Triketon, das Phenyl-triketobutan $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, erhalten.

2. Für die rein aromatischen Triketone haben Wieland und Bloch[1]) ein bequemes Darstellungsverfahren angegeben. *Es beruht auf der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Dibenzoylmethan* und seine Derivate, wobei außerdem Bisnitrosoverbindungen entstehen.

Darstellung von Diphenyl-triketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. Man löst 5 g Dibenzoylmethan in absolutem Äther und leitet unter starker Kühlung einen mäßigen Strom getrockneter nitroser Gase (aus Arsenik und Salpetersäure 1,38) ein. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Bisnitroso-dibenzoylmethans. Sobald der Äther eine olivengrüne Farbe angenommen hat, unterbricht man die Operation und läßt noch 3—4 Stunden in einem Kältegemisch unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen. Dann saugt man ab. Das ätherische Filtrat der Bisnitrosylverbindung befreit man im Vakuum von nitrosen Gasen und dampft dabei den größten Teil des Äthers ab. Das Triketon krystallisiert als Hydrat aus, nach dem Absaugen kann man durch Zusatz von Gasolin eine weitere Portion ausfällen.

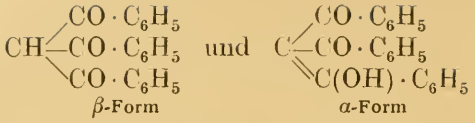
3. Die im vorhergehenden angeführte Methode der Darstellung von Ketonen und Aldehyden nach C. Harries — Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen (S. 430) —, die beim Benzoylacetylaceton neben Benzaldehyd Triketopentan hätte liefern sollen, hat bisher bei der Darstellung von eigentlichen Triketonen keine Anwendung finden können. Wohl aber hat Harries eine Reihe von Substanzen nach seiner Methode erhalten, die den Triketonen in Konstitution und Eigenschaften sehr nahe stehen. Es sei nur an den Mesoxal-dialdehyd erinnert (erhalten aus Phoron), der zum Triketopentan im gleichen Verhältnis steht wie Glyoxal zum Dialdehyd.

4. Eine weitere, den Triketonen ähnliche Körperklasse ist von Bouveault[2]) und Wahl dargestellt worden, die der α,β-Diketonsäureester.

5. Eine größere Anzahl von Triketonen hat Claisen gelegentlich seiner Untersuchungen über die Acylierung der Ketone dargestellt[3]). *Man erhält hiernach Triketone durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumdiketone.* So z. B. ergibt die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumdibenzoylmethan Tribenzoylmethan, von welchem Claisen neben der schon länger bekannten β-Form (Triketoform) noch die sehr labile α-Form (Diketoenolform) kennen lehrte:

---

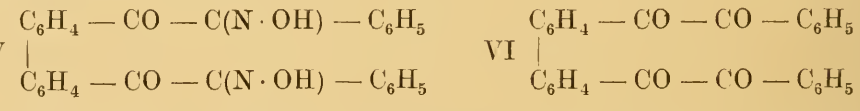
[1]) Wieland und Bloch, B. *37*, 1524 (1904).
[2]) Bouveault und Wahl, Bl. [3], *33*, 475; [4], *1*, 461.
[3]) Claisen, B. *27*, 111 (1894); A. *291*, 25 (1896); B. *36*, 3674 (1904).



Darstellung von Tribenzoylmethan. Man löst 45 g Dibenzoylmethan in 600 ccm heißem Alkohol, setzt sogleich die Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol zu und läßt ziemlich rasch, aber unter gutem Schütteln, 28 g Benzoylchlorid zufließen. Sobald die Gelbfärbung verschwunden ist, was bei Innehaltung einer Temperatur von 50—60° fast gleich geschieht, läßt man erkalten und saugt von dem ausgeschiedenen Triketon ab. Von der abgesaugten Flüssigkeit wird ungefähr die Hälfte abdestilliert, worauf man sie noch heiß mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol und mit 14 g Benzoylchlorid versetzt. Wiederum läßt man erkalten, saugt von dem neu entstandenen Triketon ab, konzentriert durch Abdestillieren auf die Hälfte und nimmt die Behandlung mit der Hälfte der vorigen Zusätze ein drittes Mal vor. Das Triketon wird mit etwas heißem Alkohol und dann, zur Entfernung des Kochsalzes, mit Wasser gewaschen (56 g); nach dem Trocknen krystallisiert man es aus siedendem Aceton um (Menge 40 g).

Tetraketone.

Aus dem auf S. 443 angeführten o,o′-Di-desoxybenzoin (Formel IV) kann mit Hilfe der Isonitrosoverbindung V das zugehörige Dibenzil VI, ein Tetraketoderivat, dargestellt werden[1]).



Darstellung von o,o-Dibenzyl (Formel VI). 0,2 g Natrium werden in 4 g absolutem Alkohol gelöst, 1,8 g Amylnitrit zugegeben und portionsweise 3 g gepulvertes Didesoxybenzoin eingetragen. Unter ziemlich starker Erwärmung löst sich das Keton mit dunkelroter Farbe fast vollständig auf. Nachdem das gut verstopfte Gefäß über Nacht kühl gestanden hat, saugt man ab, wäscht den Rückstand mit Alkohol gut aus und versetzt die alkoholische Lösung mit Wasser und ausreichend Salzsäure. Nach eintägigem Stehen hat sich eine orangegelbe wachsfeste Masse abgeschieden, die man mit Natronlauge aufnimmt. Zur Entfernung des Amylalkohols wird die alkalische Lösung dreimal ausgeäthert und dann mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Allmählich scheidet sich ein schwachgelb gefärbter Krystallkuchen aus, den man aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltene Isonitrosoverbindung krystallisiert in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 196°. Erwärmt man sie in Eisessiglösung mit verdünnter Salzsäure, so werden die Oximgruppen durch Sauerstoff ersetzt.

Die in der zehnfachen Menge heißen Eisessigs gelöste Isonitrosoverbindung wird mit 5 Teilen verdünnter Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung dann mit Wasser gefällt. Nachdem das anfangs ölig abgeschiedene Rohprodukt fest geworden ist, wird es zunächst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann mit Methylalkohol angerieben, bis es krystallinisch wird. Man saugt scharf ab und krystallisiert den Rückstand aus Methylalkohol um. Das o, o′-Dibenzil bildet schwefelgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 120°.

Als Di-α-diketon kondensiert es sich mit 2 Mol. o-Phenylendiamin zu dem entsprechenden Dichinoxalin (S. 434).

[1]) Zincke und Tropp, A. *363*, 302 (1908).

C. Ketene[1]).

Die Ketene enthalten wie die Aldehyde und Ketone die Carbonylgruppe CO<. Sie leiten sich vom Carbomethylen durch Eintritt von Alkyl oder Aryl an Stelle von Wasserstoff ab.

$H_2C:CO$ Carbomethylen $(CH_3)_2C:CO$ Dimethylketen

1. Entstehung.

1. Als ersten Vertreter der Ketene hat Staudinger das Diphenylketen $(C_6H_5)_2C:C:O$ dargestellt. *Er erhielt es, indem er dem Diphenylchloressigsäurechlorid $(C_6H_5)_2CCl \cdot COCl$ mittels Zink Chlor entzog.* In analoger Weise entsteht auch das einfachste disubstituierte aliphatische Keten, das Dimethylketen $(CH_3)_2C:C:O$ durch Einwirkung von Zink auf Bromisobutyrylbromid.

$$(C_6H_5)_2CClCOCl \rightarrow (C_6H_5)_2C:CO$$
$$(C_6H_4)_2CClCOCl \rightarrow (C_6H_4)_2C:CO$$
$$(CH_3)_2CBrCOBr \rightarrow (CH_3)_2C:CO$$

Darstellung des Diphenylketens. 5 g des nach den Angaben von Bickel[2]) dargestellten Diphenylchloressigsäurechlorids und 10 g Zinkspäne werden mit 25 ccm Äther übergossen. Nach einigen Augenblicken, am besten nach schwachem Erwärmen, tritt unter Gelbfärbung und starkem Aufkochen des Äthers eine heftige Reaktion ein; nach Beendigung derselben wird noch $1^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Im vollständig trocknen Äther und unter trockner Kohlensäureatmosphäre tritt die Reaktion nicht oder erst nach längerer Zeit ein; sie kann aber durch Zusatz von etwas gewöhnlichem Äther oder festem Quecksilberchlorid sofort eingeleitet werden. Aus der ätherischen Lösung, die neben dem Keten alles Zinkchlorid gelöst enthält, wird dieses durch Petroläther zusatz (100 ccm) gefällt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel bleibt das Keten als braunes Öl zurück. Zur völligen Entfernung des Chlorzinks ist es dienlich, jetzt nochmals in ca. 30 ccm Petroläther aufzunehmen, zu filtrieren und abzudestillieren. Das so gewonnene Präparat ist als „rohes Keten" zu präparativen Zwecken brauchbar. Da es aber durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert wird, so ist es zweckmäßig, die ganzen Operationen in einem geeignet zusammengestellten Apparat ganz im Kohlensäurestrom vorzunehmen.

Die Darstellung der Grundsubstanz, des einfachen Ketens $CH_2:C:O$, aus dem Chloressigsäurechlorid gelingt nicht, denn dasselbe reagiert mit Zink entweder gar nicht oder, wenn es auf Zusatz von Wasser zur Reaktion gebracht ist, ohne Bildung von freiem Keten. Dagegen kann aus dem Bromessigsäurebromid das einfache Keten auf dieselbe Weise erhalten werden wie aus dem Bromisobutyrylbromid das Dimethylketen:

$$CH_2Br \cdot CO \cdot Br + Zn = CH_2:C:O + ZnBr_2.$$

Läßt man Bromacetylbromid (50 g) in ätherischer (250 ccm) oder Essigesterlösung (200 ccm) auf Zinkspäne in möglichst heftiger Reaktion einwirken und entfernt das entstehende Keten möglichst schnell durch Abdestillieren und Durchleiten eines indifferenten Gasstromes aus dem Zinkbromid enthaltenden Reaktionsgemisch, so erhält man ein Destillat, das bei Anwendung von Äther 12—13% (= 1,2—1,3 g), bei Anwendung von Essigester 8—10% der Theorie (0,85—1,0 g) an Keten enthält.

---

[1]) Staudinger, B. *38*, 1735 (1905); *39*, 968, 3063 (1906); *40*, 1145, 1149 (1907); *41*, 594, 609, 2208 (1908); A. *356*, 51 (1907). Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Jul. Schmidt. I. Band: Die Ketene. Von H. Staudinger. Stuttgart 1912. Wilsmore und Stewart, B. *41*, 1025 (1908).

[2]) Bickel, B. *22*, 1538 (1889).

2. Wilsmore[1]) hat eine Methode zur Darstellung des Ketens durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mittels glühenden Platindrahtes beschrieben.

3. Die Methode von Schmidlin[2]) besteht darin, daß man Aceton beim Durchleiten seiner Dämpfe durch eine dunkelrot glühende Glasröhre, die mit Tonscherben gefüllt ist, in Keten und Methan spalten kann. Dabei erhält man das Keten in Ausbeuten von 10—14% und es ist durch dieses Verfahren ein leicht zugänglicher Körper geworden.

$$CH_3COCH_3 \quad = \quad CH_2 : CO + CH_4.$$

Erhitzt man zu hoch, so wird das Keten zerstört und zerfällt unter Bildung von Äthylen und Kohlenoxyd:

$$2\,CH_2 : CO \quad = \quad CH_2 : CH_2 + 2\,CO.$$

Darstellung des Ketens im Verbrennungsofen. Sie dürfte sich als einfacher Vorlesungsversuch eignen.

Apparatur: Ein mit über Chlorcalcium getrocknetem Aceton beschickter Fraktionierkolben wird mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Das Ansatzrohr wird mittels Kork mit einem im Ofen liegenden, mit Tonstücken beschickten Jenaer Verbrennungsrohr verbunden. Die entweichenden Dämpfe werden durch sechs vollkommen trockne, mit Glaswolle gefüllte Gaswaschflaschen hindurchgeleitet. Die Waschflaschen stehen in einem mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlten Topf. Zur Kondensation des entweichenden Ketengases können mit Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlte, dünnwandige Gaswaschflaschen dienen.

Ingangsetzen des Apparates. Der das Aceton enthaltende Fraktionierkolben wird durch ein daruntergesetztes Wasserbad mit kleiner Gasflamme erwärmt, so daß das Aceton in möglichst regelmäßigem, gelindem Sieden erhalten bleibt. Sobald die Luft aus der Verbrennungsröhre verdrängt ist (nach 1—2 Minuten) heizt man den ganzen Ofen rasch an und erhält die Temperatur des Rohres bei beginnender Rotglut (ca. 500—600°). Das entweichende Ketengas macht sich rasch durch den unerträglichen, scharfen Geruch bemerkbar; es kann als bequemes, gasförmiges Acetylierungsmittel Verwendung finden. Das Gas rötet Lackmuspapier, bildet beim Einleiten in Wasser Essigsäure, beim Einleiten in Anilin erfolgt krystallinische Abscheidung von Acetanilid vom Schmp. 112°. Im Kohlensäure-Äther-Gemisch von gegen — 80° läßt sich das Gas zum großen Teil verflüssigen.

4. Eine weitere allgemeine Methode zur Darstellung der Ketene besteht in der *Zersetzung der Malonsäureanhydride beim Erhitzen*[3]):

$$\begin{matrix} R_2C - CO \\ \vdots \quad \vdots \\ CO - O \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} R_2C \\ \vdots\vdots \\ CO \end{matrix} + CO_2.$$

Daß gerade die Malonsäureanhydride so unbeständig sind, beruht darauf, daß sie einen β-Lactonring enthalten. β-Lactone zerfallen, wie seit längerer Zeit bekannt ist, sehr leicht in Kohlensäure und ungesättigte Verbindungen:

$$\begin{matrix} R_2C - CO \\ \vdots \quad \vdots \\ R_2C - O \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} R_2C \\ \vdots\vdots \\ R_2C \end{matrix} + CO_2.$$

Darstellung von Dimethylketen. Man geht hierbei aus vom Dimethylmalonsäurehalbchlorid $(CH_3)_2C(COCl)(COOH)$ und führt dasselbe zunächst durch vorsichtiges Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Dimethyl-malonsäure-anhydrid über.

---

[1]) Wilsmore, Soc. *91*, 1939; C. *1908*, I. 348; Wilsmore und Stewart, B. *41*, 1025 (1908).

[2]) J. Schmidlin und M. Bergmann, B. *43*, 2821 (1910).

[3]) Staudinger und Ott, B. *41*, 2208 (1908).

Dimethylmalonsäure-halbchlorid. 13 g Dimethylmalonsäure (1 Mol.) und 13 g Thionylchlorid ($1^1/_{10}$ Mol.) werden mit 30 g absolutem Äther 4—5 Stunden gekocht. Dabei tritt fast völlige Lösung ein. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum wird in heißem Petroläther aufgenommen; $3^1/_2$ unangegriffene Säure bleiben zurück; aus dem Petroläther erhält man 10 g rohes Halbchlorid, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel zu reinigen ist. Es krystallisiert in kompakten Krystallen, die unscharf bei 64—65° unter beginnender Zersetzung schmelzen.

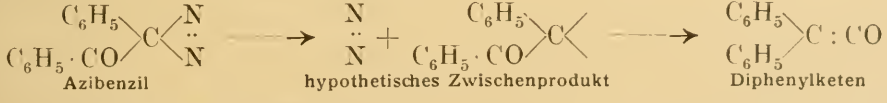
Dimethylmalonsäure-anhydrid. Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn man die Zersetzung des Halbchlorids bei möglichst tiefer Temperatur und im Vakuum bei 12 mm vornimmt. In einem Reagenzglas werden 26 g Halbchlorid 45 Stunden lang auf den Schmelzpunkt (Bad von Methylalkoholdampf) erhitzt, und durch fortwährendes Evakuieren der Chlorwasserstoff entfernt. Die flüssige Masse wird unter anfänglich sichtbarer Gasentwicklung breiig und geht schließlich in einen festen, gelblichen Körper über. Ausbeute 14,5 g = 76% der Theorie.

Dimethylketen. Zur Darstellung von Dimethylketen wird ein Fraktionierkolben mit mehreren hintereinander geschalteten Vorlagen verbunden, wobei man auf —30° gekühlte Schlangenkühler zwischen die einzelnen Vorlagen schaltet, um möglichst vollkommene Fraktionierung zu erreichen. Der vorher mit Wasserstoff gefüllte Apparat wird während der ganzen Versuchsdauer auf 12 mm Druck evakuiert. Erhitzt man in dem Fraktionierkolben Dimethylmalonsäureanhydrid, so zersetzt es sich, ohne daß die ganze Masse schmilzt, bei 160—180°, je nach der Reinheit des Präparates; bei Anwendung von 9 g Anhydrid ist die Versuchsdauer ca. 3 Stunden. Im Kolben bleibt ein geringer Rückstand, in der ersten, nur mit Kältemischung gekühlten Vorlage kondensiert sich nur sehr wenig Flüssigkeit: Polymere des Dimethylketens usw.

In der zweiten Vorlage wird durch Abkühlen auf — 80° das Dimethylketen vollständig verdichtet; es wird durch nochmalige Destillation im Vakuum völlig rein erhalten, wobei man zweckmäßig Gummiverbindung zwischen den Vorlagen vermeidet.

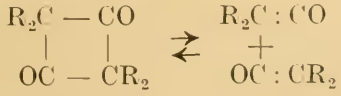
Statt Dimethylmalonsäure-anhydrid kann man auch unter denselben Bedingungen Dimethylmalonsäurechlorid direkt zur Ketendarstellung verwenden; nur muß man die Temperatur sehr langsam von 65° auf 180° steigern. Versuchsdauer bei Anwendung von 11 g 6 Stunden.

5. *Eine bequemere Methode zur Darstellung von Diphenylketen wie die auf Seite 447 beschriebene besteht in der Spaltung von Azibenzil in indifferenten Lösungsmitteln im Kohlensäurestrom*[1]):



Darstellung des Diphenylketens. 15 g Azibenzil, in 60 ccm Benzol gelöst, werden im Kohlensäurestrom auf 50—60° erwärmt. Bei dieser Temperatur setzt die Stickstoffentwicklung ein, die nun spontan weitergeht und schließlich durch nochmaliges kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet wird. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Nach Abtreiben des Benzols destillieren unter 17 mm Druck bei 151° 10 g Diphenylketen über. Im Destillationskolben hinterbleibt ein geringer Rückstand.

6. Vierringe haben allgemein die Tendenz, bei höherer Temperatur in zwei ungesättigte Spaltungsstücke zu zerfallen[2]) und als solche können bei geeignetem Bau der Ringe Ketene auftreten. In diese Gruppe von Reaktionen gehört die Spaltung der Diketocyclobutanderivate, der dimolekularen Polymerisationsprodukte der Ketene:



[1]) G. Schroeter, B. *42*, 2346 (1909).
[2]) Staudinger, B. *44*, 521 (1911).

Zur Reindarstellung von Ketenen hat diese Reaktion nur in solchen Fällen Wert, wo das Polymere leichter zu isolieren ist, als das freie Keten. So läßt sich das Dimethylketen aus dem besser zugänglichen Tetramethyldiketocyclobutan leicht erhalten. Leitet man verdünnte Dämpfe des letzteren über einen durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzten Platindraht, so spaltet es sich in zwei Moleküle Dimethylketen.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C - CO \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad OC - C(CH_3)_2 \end{array} \rightleftarrows 2\,(CH_3)_2C : CO$$

Das Dimethyl-diphenyldiketocyclobutan wird nach dem gleichen Verfahren in das Phenyl-methylketen übergeführt[1]).

2. Erkennung.

Wie andere Verbindungen mit „Zwillingsdoppelbindung", z. B. die Isocyanate RN : C : O, so sind auch die *Ketene* $R_2C : C : O$ sehr reaktionsfähig und scheinen deshalb *in synthetischer Richtung Bedeutung*, wenn auch nur von rein theoretischem Standpunkte aus, zu gewinnen.

1. So addieren[2]) sie Wasser, Alkohole, Ammoniak, Amine, Phenylhydrazin an eine der Doppelbindungen und gehen dabei in Säuren bez. Säurederivate über:

$$R_2C : C : O + HOH = R_2CH \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

$$R_2C : C : O + HNH_2 = R_2CH \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

Der leichte Übergang von Ketenen in Säuren bietet die Möglichkeit, Gehaltsbestimmungen von Ketenlösungen vorzunehmen: Man versetzt abgemessene Mengen einer verdünnten Ketenlösung mit Wasser und titriert die entstandene Säure. Als Lösungsmittel für diese Versuche eignet sich nur Äther, event. käme noch reiner Essigester in Betracht. Die Methode, in Ketenlösungen den Gehalt an Keten festzustellen, gibt weiter die Möglichkeit, die Anlagerung von anderen neutralen Körpern an Ketene quantitativ zu verfolgen: Man bringt das Keten in ätherischer Lösung mit dem Reagens zusammen und führt nach bestimmten Zeiten das unveränderte Keten durch Zusatz eines großen Überschusses von Wasser in Säure über und titriert diese.

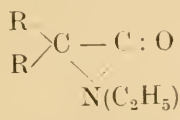
2. Mit einigen tertiären Basen, wie Chinolin, Pyridin, bilden sie eigentümliche Verbindungen, „Ketenbasen" genannt[3]). Bei diesen sind zwei Mol. Keten an das N-Atom von einem Mol. Base derart gebunden, daß das N-Atom mit seinen fünf Valenzen durch Kohlenstoffvalenzen abgesättigt ist, eine Bindungsart des N-Atoms, wie sie bisher noch nicht bekannt war.

Darstellung des Chinolinanlagerungsproduktes[4]). Man versetzt 40 ccm ½ n-Petrolätherlösung von Diphenylketen mit 1,5 g in 40 ccm absolutem Äther gelöstem Chinolin. Aus der anfangs klaren Flüssigkeit scheiden sich nach ½—1 Stunde schwachgelbe Prismen aus und vermehren sich bei längerem Stehen. Nach 12 Stunden wird

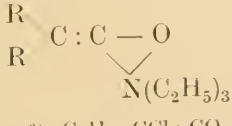
[1]) Staudinger und Ruzicka, A. *380*, 302 (1911).
[2]) G. Schroeter, B. *42*, 2346 (1909).
[3]) Wedekind und Miller, B. *42*, 1269 (1909).
[4]) Staudinger, Ann. *356*, 51 (1907).

die Mutterlauge abgegossen, die Krystalle werden mit Petroläther nachgewaschen und rasch im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 3,0—3,5 g = 60—70%. Schmelzpunkt 121—122°.

Während die „Ketenbasen" die Zusammensetzung 2 Mol. Keten + 1 Mol. Tertiärbase haben, konnten Wedekind[1]) und Miller die „Keteniumbasen" isolieren, welche die Zusammensetzung 1 Mol. Keten + 1 Mol. Tertiärbase aufweisen. Sie entstehen bei Erhitzung von Chlorwasserstoff aus Säurehaloiden mittels einer fetten Tertiärbase. So z. B. führt die Einwirkung von Triäthylamin auf Isobutyrylchlorid zur Verbindung von der Zusammensetzung $(CH_3)_2C:CO + N(C_2H_5)_3$. Die Keteniumbasen sind durch eine hervorragende Beständigkeit ausgezeichnet, zeigen die Reaktionsfähigkeit der Ketene nicht mehr, und es ist für sie eine der nachfolgenden Formeln in Betracht zu ziehen.

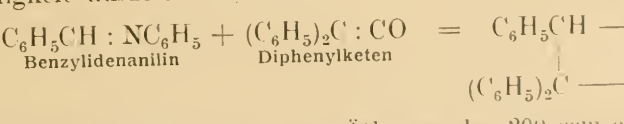


und



Darstellung von Phenyl-chlor-keten-triäthylium[2]). $C_6H_5 \cdot CCl:CO, N(C_2H_5)_3$. In einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben (1 l), aus dem die Luft durch einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom verdrängt ist, befinden sich 59,3 g frisch destilliertes Triäthylamin, verdünnt mit gut getrocknetem, niedrig siedendem Ligroin; hierzu läßt man unter kräftigem Umschütteln langsam 110 g Phenylchloracetylchlorid[3]) — gelöst in ca. 150 g Ligroin — tropfen. Das Gefäß wird hierbei mit Eis gekühlt. Der Kolbeninhalt stellt nach beendeter Reaktion eine dicke, gelbliche Masse dar, die abgenutscht, mit etwas Äther gewaschen und im Soxhletapparat mit Äther bis zum farblosen Ablaufen des Extraktionsmittels ausgezogen wird. Es bleibt 79,5 g salzsaures Triäthylamin zurück, während 80,7 g zu erwarten sind. Die gelblich gefärbten Äther-Ligroin-Filtrate und -Extrakte geben auf weiteren Zusatz von Triäthylamin keinen Niederschlag mehr; trotzdem verschwindet der Amingeruch beim Umschütteln immer wieder, und schließlich scheidet sich am Boden des Gefäßes ein gelbliches Öl aus. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine dicke, gelblichbraune Masse, die im Hochvakuum (0,1 mm) unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Sicherheitsflasche bei 138—142° als hellgelbe, dicke Flüssigkeit überdestilliert. Innerhalb einiger Tage wird dieselbe bei Zimmertemperatur fest. Von noch anhaftendem Öl auf Tontellern befreit, wird das Produkt kurze Zeit in methylalkoholischer Lösung mit wenig Tierkohle erwärmt und nach dem Filtrieren und Abkühlen vorsichtig mit wenig kaltem Wasser gefällt. Man erhält so das Phenyl-chlor-ketentriäthylium als farbloses Krystallpulver, welches nach Trocknen im Vakuumexsiccator den Schmelzpunkt 51° zeigt.

3. Ferner lagern sich Ketene an verschiedene Doppelbindungen an. So entstehen mit Schiffschen Basen β-Laetame[2]), Vierringe, die sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen, z. B.

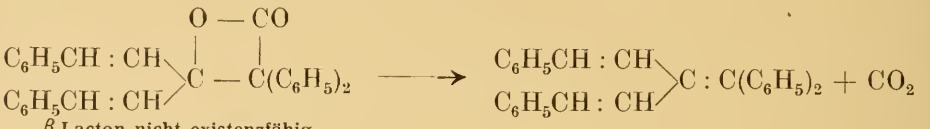


Zu 18 g Benzylidenanilin in 40 ccm Äther werden 200 ccm einer ½ n-Ketenlösung in Petroläther zufließen gelassen. Unter Erwärmen scheidet sich sofort das Anlagerungsprodukt in farblosen Nadeln aus. Nach 12 Stunden wird abfiltriert und mit Äther und Petroläther gewaschen. Ausbeute ca. 27 g. Das Additionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig bei 159—160°.

[1]) Wedekind und Miller, B. *42*, 1269 (1909).
[2]) Wedekind und M. Miller, B. *42*, 1273 (1909).
[3]) Bischoff und Walden, A. *279*, 122 (1894).

4. Wie sich Ketene an die >C : N-Bindung anlagern unter Bildung von β-Lactamen, so reagieren sie mit der >C : O-Bindung, dem Carbonyl, und bilden β-Lactone[1]). Die >C : O-Gruppe reagiert viel schwerer als die >C : N-Gruppe; bei den gewöhnlichen Aldehyden oder Ketonen tritt keine Reaktion ein, erst wenn der C : O-Gruppe gewisse doppelte Bindungen benachbart sind, wird sie additionsfähig. Die primären Anlagerungsprodukte, die β-Lactone, sind oft nicht existenzfähig und zerfallen meist schon bei der Bildung in Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd.

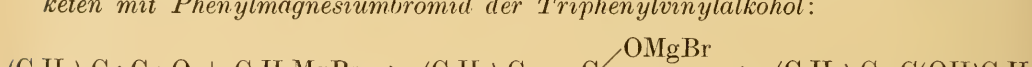
Der aus Dibenzalaceton und Diphenylketen entstehende Kohlenwasserstoff ist gefärbt und ist in bezug auf die Lage der Doppelbindungen ein Analogon der von Thiele dargestellten Fulvene:



β-Lacton nicht existenzfähig

Aus Fluorenon entsteht mit Diphenylketen das Diphenyldiphenylenäthylen, aus Benzophenon das Tetraphenyläthylen. Aus Chinon und Diphenylketen wurde ein β-Lacton und daraus das Diphenylchinomethan von Bistrzycki und Baeyer und das Tetraphenylparaxylylen von Thiele und Balhorn erhalten.

5. Organische Magnesiumverbindungen reagieren mit Ketenen unter Anlagerung an die C = O-Doppelbindung[2]). So entsteht aus dem *Diphenylketen mit Phenylmagnesiumbromid der Triphenylvinylalkohol*:



Darstellung von Triphenyl-vinylalkohol[1]). Eine ätherische Lösung von etwas mehr als einem Mol. Phenylmagnesiumbromid wird zu einer ca. ½ n-Lösung von Keten in Äther oder Petroläther gegeben. Der Versuch muß unter Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden. Es tritt sofort Reaktion ein; bei Anwendung von Petrolätherlösung scheidet sich etwas Magnesiumsalz aus. Die Flüssigkeit wird nach kurzem Stehen (1 Stunde) mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und das Lösungsmittel nach dem Trocknen abdestilliert. Den so erhaltenen Triphenylvinylalkohol reinigt man durch Alkohol und krystallisiert ihn aus Äther um.

6. *Polymerisation der Ketene.* Die Ketene sind zum Teil sehr unbeständig und gehen leicht in polymere Produkte über. Bei den Aldoketenen ist die Neigung zur Polymerisation sehr groß, und Methyl-, Phenyl- und Äthylketen polymerisieren sich schon in verdünnter Lösung so schnell, daß sie nicht in reinem Zustand dargestellt werden können. Das reine Keten polymerisiert sich bei Zimmertemperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wobei bei nicht genügender Kühlung unter starker Dunkelfärbung weitergehende Zersetzung eintritt[3]). Bei den Ketoketenen nimmt die Neigung zur Polymerisation vom Dimethylketen zum Diphenylenketen hin ab. Als Reaktionsprodukte entstehen, wenn sich die Ketene in reinem Zustande polymerisieren, fast allgemein dimolekulare Produkte, Cyclobutanderivate.

[1]) Staudinger, Ann. 356, 51 (1907).
[2]) Staudinger, B. *41*, 609 (1908).
[3]) Chick und Wilsmore, Soc. *93*, 946 (1908).

$$2\,R_2C=CO \rightarrow \begin{matrix} R_2C-CO \\ | \quad | \\ OC-CR \end{matrix}$$

So sind von fast allen Ketenen als Polymere Vertreter von diesem Ringsystem erhalten worden. Charakteristisch für den Vierring ist eine Zersetzung, die er bei höherem Erhitzen erleidet: Dabei werden die Cyclobutanderivate wieder zu den monomolekularen Ketenen entpolymerisiert.

7. *Autoxydation der Ketene*[1]). Die Ketoketene gehören zu den stark autoxydablen organischen Körpern, bei den Aldoketenen sind keine Autoxydationsprozesse beobachtet worden.

Die **primären Autoxydationsprodukte** von Dimethyl- und Diäthylketen erhält man durch Einleiten von Sauerstoff in eine auf — 20° gekühlte Lösung. Diese Moloxyde sind weiße amorphe Pulver: das des Dimethylketens ist etwas haltbarer als das des Diäthylketens, in trocknem und reinem Zustand explodieren aber beide spontan äußerst heftig. In ätherischer Suspension tritt spontaner Zerfall nicht ein, sondern beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zerfallen die Moloxyde allmählich unter Kohlensäureabspaltung in Aceton resp. Diäthylketon. Ihren Peroxydcharakter erweisen diese Verbindungen außer durch ihre Explosivität durch die Oxydation wäßriger Jodkaliumlösung.

Nach der Englerschen Theorie lagert sich bei den Autoxydationsprozessen der Sauerstoff als Molekül an gemäß dem Schema:

$$\begin{matrix} R_2C=CO \\ + \\ O=O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R_2C-CO \\ | \quad | \\ O-O \end{matrix}$$

Das Moloxyd liefert beim Zerfall Keton und Kohlensäure, eine Vierringspaltung, die ganz analog dem Zerfall der β-Lactone ist:

$$\begin{matrix} R_2C-CO \\ | \quad | \\ O-O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R_2C & CO \\ \| & + \| \\ O & O \end{matrix}$$

Außer diesen Spaltungsstücken werden bei der Autoxydation noch Verbindungen erhalten, bei denen das Ketenmolekül noch als ganzes vorhanden ist, sich aber mit einem Atom Sauerstoff verbunden hat. Diese Körper haben also die allemeine Zusammensetzung

$$\left[\begin{matrix} R_2C-CO \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}\right]_x$$

und werden als Ketenoxyde bezeichnet. Man erhält dieselben in der Regel durch Einleiten von Sauerstoff in die ätherische Lösung des betreffenden Ketens bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich das Oxyd meist als Niederschlag ausscheidet.

8. Bei ihrer großen Reaktionsfähigkeit können die Ketene noch mit einer ganzen Anzahl anderer Körper in Reaktion treten. *So addieren sie als Verbindungen mit einer Äthylenbindung Halogen*, und zwar erfolgt die Addition von Chlor und Brom sowohl beim Keten wie beim Diphenylketen momentan und sehr lebhaft

$$CH_2=CO + Br_2 \rightarrow CH_2Br-COBr.$$

[1]) Ruzicka, Dissertat., Karlsruhe 1911.

Wie Halogen, so wirkt auch Phosphorpentachlorid unter Chloranlagerung auf Diphenylketen ein:

$$(C_6H_5)_2C = CO + PCl_5 \rightarrow (C_6H_5)_2CCl - COCl + PCl_3.$$

Die Carbonylgruppe wird dabei nicht angegriffen.

Von organischen Säurechloriden ist die Einwirkung von Oxalylchlorid untersucht und festgestellt worden, daß Diphenyl- und Diäthylketen sehr glatt und leicht in Malonsäurechloride übergeführt werden. So ist das Diphenylmalonylchlorid (Schmp. 46—48°) gewonnen worden.

$$(C_6H_5)_2C = CO + COCl \cdot COCl \rightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C - COCl \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO - COCl\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C - COCl \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COCl\end{array} + CO$$

Benzoylchlorid und -bromid lagern sich aber an Diphenylketen nicht an, sondern polymerisieren es; Acetylchlorid wirkt auf Keten nicht ein.

D. Aldehyd- und Ketonalkohole, Kohlenhydrate.

(Vgl. Kapitel „Kohlenhydrate" S. 176 ff. dieses Bandes.)

Von den einfachen aliphatischen Aldehydalkoholen (Oxy-aldehyden) sind solche mit dem Hydroxyl in α- und β-Stellung schon seit längerer Zeit bekannt. γ-Oxyaldehyde fehlten bis vor kurzem vollkommen und sind erst in neuester Zeit dargestellt worden[1]). Es ist von Interesse, ob die Eigenschaften, die man im Molekül der im nachfolenden zu behandelnden Aldosen dem γ-Hydroxyl beilegt, bei ihnen in eindeutiger Form zu erkennen sind.

Der γ-Oxy-n-butan-α-aldehyd (γ-Oxy-valeraldehyd) von der Formel IIb wird mit Hilfe der Ozonspaltung aus dem Methylheptenol (Formel I) erhalten.

$$\text{I. } CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$$

$$\begin{array}{ccc} \text{IIa} & & \text{IIb} \\ HO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 & \rightleftarrows & \underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{OH}{\cdot}}{CH} \cdot CH_3 \\ \underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{O} & & \end{array}$$

Die Darstellungsmethode gestaltet sich folgendermaßen: Behandlung des Methylheptenols in Eisessig mit (etwa 4%) Ozon, Reduktion der so erhaltenen Lösung in Äther mit Zinkstaub bis zum Verschwinden der Peroxydreaktion (Färbung von Jodkalium-Stärke), Entfernung der überschüssigen Essigsäure, Abdestillieren vom Äther und Aceton und Fraktionieren des zurückbleibenden Aldehyds unter vermindertem Druck.

Für den freien γ-Oxy-valeraldehyd ist die Möglichkeit einer Desmotropie zwischen Formel IIa, der Cycloform, und Formel IIb, der Aldehyd- oder allgemeiner der Oxoform, also einer Cyclo-oxo-Desmotropie, gegeben. Die Cycloform überwiegt beim freien Aldehyd.

γ-Oxy-n-butan-α-aldehyd. In 20 g Methyl-heptenol, gelöst in 30 ccm Eisessig, leitet man unter Eiskühlung einen kräftigen Strom etwa 4—5%igen Ozons, bis eine Probe der Flüssigkeit Bromlösung in Eisessig nicht mehr entfärbt. Diese Lösung wird im 150 ccm Äther verdünnt und 20 g Zinkstaub in einer Portion zugegeben. Durch

---

[1]) B. Helferich, B. 52, 1123, 1800 (1919).

zeitweise Eiskühlung hält man die sich erwärmende Flüssigkeit dicht unter dem Kochpunkt. Wenn die spontane Erwärmung nachläßt, kühlt man in Eis ab, gibt 10 ccm Wasser zu und läßt die Temperatur dann wieder bis dicht unter den Kochpunkt der Flüssigkeit ansteigen. (Gibt man das Wasser ohne vorherige Eiskühlung zu, so wird die Reaktion leicht zu stürmisch.) Während der ganzen Operation muß geschüttelt oder gerührt werden. Die Flüssigkeit färbt zunächst Jodkalium-Stärke-Papier sehr rasch, gegen Ende der Reaktion immer langsamer. Manchmal muß, um die Reduktion zu Ende zu führen, noch etwas Zinkstaub und Wasser zugegeben werden. Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit auch nach 5 Minuten keine Färbung mit Jodkalium-Stärke mehr hervorruft, wird mit 100 ccm Äther verdünnt und von den ausgeschiedenen Zinksalzen abgesaugt. Der Rückstand wird noch zweimal mit etwas Äther ausgezogen, die vereinigten Filtrate mit eiskalter konzentrierter Kaliumcarbonatlösung bis zur Bindung der Essigsäure geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird aus einem Wasserbade von höchstens 50° verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 12 mm Druck geht die Hauptmenge zwischen 63° und 67° über. Ausbeute bis zu 12,5 g oder 78% der Theorie. Es bleibt stets ein geringer hochsiedender Rückstand, wohl Kondensationsprodukte des Aldehyds.

Als Kohlenhydrate bezeichnete man früher insbesondere drei Gruppen von Substanzen: die des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$, die des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die der Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$. Nachdem durch die klassischen Arbeiten von Emil Fischer die Gruppe der Kohlenhydrate immer mehr und mehr aufgeklärt und der Formenreichtum zufolge der zahlreichen synthetischen Produkte ein sehr großer wurde, mußte der Begriff der Kohlenhydrate bekanntlich erweitert und eine neue Nomenklatur eingeführt werden. Man teilt dieselben hiernach zunächst ein in zwei große Hauptklassen:

A. Monosaccharide oder Monosen (z. B. Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$).

B. Polysaccharide oder Polyosen (z. B. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, Stärke $(C_6H_{10}O_5)_n$).

Der Monosecharakter einer Verbindung, welcher nach der älteren Auffassung im Vorhandensein von sechs Kohlenstoffatomen im Molekül bestand, ist nach unseren jetzigen Kenntnissen wesentlich durch ihre Konstitution als Aldehydalkohol mit der charakteristischen Gruppe $-CH(OH)-CH:O$, oder als Ketonalkohol mit der charakteristischen Gruppe $-CO\cdot CH_2OH$ bedingt. Danach sind nicht nur Verbindungen mit sechs Kohlenstoffatomen, sondern auch minder kohlenstoffreiche Aldehyd- bez. Ketonalkohole zu den Zuckerarten zu rechnen, und es erscheint angezeigt, dieselben hier im Anschluß an die Aldehyde und Ketone zu behandeln.

Das chemische Verhalten der Monosen ergibt sich aus ihrer Natur als Aldehyd- bez. Ketonalkohole.

Als Alkohole vereinigen sie sich leicht mit Säuren zu Estern, z. B. mit Essigsäureanhydrid zu Acetylverbindungen, mit Salpetersäure bei 0° zu Nitraten, mit Basen zu Alkoholaten, den sogenannten Saccharaten, worauf an anderer Stelle näher eingegangen wird.

Als Aldehyde bez. Ketone charakterisieren sie sich durch zahlreiche Reaktionen, von denen nur die wichtigsten angeführt werden können.

a) Bei der *Reduktion* nehmen sie zwei Atome Wasserstoff auf und gehen in die entsprechenden Alkohole über; aus einer Pentose entsteht also ein fünfwertiger Alkohol oder Pentit, aus einer Hexose ein sechswertiger Alkohol oder Hexit.

b) Bei der *Oxydation* geben sie Carbonsäuren. Die Aldosen werden durch gemäßigte Oxydation zunächst in die entsprechenden Monocarbonsäuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, die Aldopentosen also in die Penton-

säuren, die Aldohexosen in die Hexonsäuren verwandelt. Bei Anwendung stärkerer Mittel kann die Oxydation weitergehen, bei Hexosen z. B. zu den verschiedenen, stereoisomeren Zuckersäuren oder Tetraoxyadipinsäuren $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$. Die Ketosen liefern bei der Oxydation Säuren mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Das schwache Reduktionsvermögen der Monosen äußert sich charakteristisch gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, aus der sie Silber ausscheiden, sowie insbesondere gegenüber Fehlingscher Lösung, aus der sie beim Erwärmen rotes Kupferoxydul fällen. Man kann — die Abwesenheit anderer reduzierender Substanzen vorausgesetzt — diese Reaktion nicht nur zur qualitativen Prüfung auf Monosen verwerten, sondern dieselben auch auf Grund konventioneller Bestimmungsmethoden mit Zuhilfenahme dieser Reaktion annähernd quantitativ bestimmen[1]).

Über die **Darstellung der Fehlingschen Lösung** vgl. I. Bd. S. 188, II. Bd. S. 48.

Als Aldehyde bez. Ketone haben die Monosen auch die Fähigkeit, mit Hydrazinen und Hydroxylamin zu reagieren. Insbesondere hat das Phenylhydrazin, $C_6H_5NH \cdot NH_2$, sich zur Abscheidung, Erkennung und Umwandlung der verschiedenen Monosen als sehr geeignet erwiesen. Ohne dieses Reagens wären die glänzenden Erfolge, welche Emil Fischer auf dem Gebiete der Zuckerchemie errungen hat, wohl kaum möglich gewesen.

Phenylosazon-Reaktion zum Nachweis von Aldehyd- und Ketonalkoholen.

Läßt man auf 1 Mol. einer Monose 1 Mol. Phenylhydrazin einwirken, so entsteht zunächst ein normales Hydrazon z. B.:

$$\underset{\text{Traubenzucker oder Glucose}}{CH_2 \cdot OH[CH \cdot OH]_4 \cdot CH : O} + H_2N \cdot NHC_6H_5 =$$

$$\underset{\text{Glucosephenylhydrazon}}{CH_2 \cdot OH[CH \cdot OH]_4 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5} + H_2O.$$

Erwärmt man aber die Monosen mit überschüssigem Phenylhydrazin, so wirkt dieses wasserstoffentziehend auf den Zucker ein, indem die der ursprünglichen Aldehyd- bez. Ketongruppe benachbarte CH · OH-Gruppe zu einer —CO— Gruppe oxydiert wird[2]); letztere reagiert nun wiederum mit dem Hydrazin, und man erhält so Verbindungen mit der charakteristischen Gruppe

$$C_6H_5NH \cdot N : C(H) - C : N \cdot NHC_6H_5,$$

welche Osazone genannt werden. Im obigen Beispiel resultiert:

$$CH_2 \cdot OH[CH \cdot OH]_3 \cdot C(=N \cdot NHC_6H_5) - CH = N \cdot NHC_6H_5, \text{ Glucosazon.}$$

[1]) Nähere Angaben hierüber siehe Vaubel, Quantit. Bestimm. organ. Verbind., Bd. II, S. 422ff.; Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 288ff.; Willeke, Diss. München 1900.

[2]) Das Phenylhydrazin selbst wird, indem es dem Zucker zwei Atome Wasserstoff entzieht, durch diese in Anilin und Ammoniak übergeführt: $C_6H_5NH \cdot NH_2 + H_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_3$.

Der Hauptwert der Osazone liegt in ihrer Schwerlöslichkeit, welche die Abscheidung der in Wasser leicht löslichen und meist schwer zum Krystallisieren zu bringenden Monosen aus Gemischen möglich macht. Die Osazone lassen sich durch Umkrystallisieren gut reinigen, und durch Bestimmung des Schmelzpunktes kann man dann erkennen, von welcher Monose das Osazon vorliegt.

Darstellung des Phenylglucosazons. Erhitzt man z. B. 1 Teil Glucose mit 2 Teilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Teilen essigsaurem Natrium und 20 Teilen Wasser auf dem Wasserbade, so beginnt nach 10—15 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln des Phenylglucosazons[1]). Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, von siedendem Alkohol wird sie dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Aus der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Wasser wieder in feinen gelben Nadeln ab. Sie schmelzen bei 205° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, in welcher eine schwache Gasentwicklung zu beobachten ist[2]). Die Bildung und Abscheidung des Phenylglucosazons erfolgt noch in sehr verdünnter Lösung und kann deshalb zum Nachweis des Traubenzuckers benützt werden.

Auch solche Kohlenhydrate, die durch Säuren unter Bildung von Glucose invertiert werden, liefern nach der Inversion mit Phenylhydrazin das Phenylglucosazon. Es ist vorteilhaft, für die Darstellung größerer Mengen des letzteren den Invertzucker zu benutzen und nach folgender Vorschrift zu arbeiten[3]).

Darstellung von Phenylglucosazon aus Rohrzucker. 100 g Rohrzucker werden in 1 l Wasser gelöst, mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Hierdurch wird der Rohrzucker invertiert und in ein Gemisch von gleichen Teilen d-Fructose und d-Glucose umgewandelt. Die vorhandene Schwefelsäure bindet man hierauf durch Zusatz von 170 g Natriumacetat und fügt weiter 100 g Phenylhydrazin zu, das sich fast völlig löst. Die Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade erst gelb, dann orange, und bereits nach kurzer Zeit beginnt das Phenylglucosazon sich in gelben Nadeln auszuscheiden. Schließlich, nach etwa 3stündigem Erwärmen, liegt ein dicker, reingelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag vor, der abfiltriert, mehrmals mit Wasser und später einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen wird. Das Filtrat wird abermals 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und liefert dann eine zweite, etwas weniger reine Krystallisation von Phenylglucosazon, das zweckmäßig mit etwas Aceton ausgewaschen wird.

Phenyl-Galaktosazon zeigt bei sehr raschem Erhitzen gegen 188° Dunkelfärbung und schmilzt dann bei 193° unter Gasentwicklung. Bei langsamem Erhitzen erfolgt das gleiche erheblich tiefer, wenig über 180°. — Phenyl-Maltosazon schmilzt gegen 205° (korr. 208°). — Bei Phenyl-Lactosazon beginnt die Schmelzung gegen 200° (korr. 203°), wird aber erst vollständig bei 210—212° (korr. 213—215°), wobei ebenfalls starke Zersetzung eintritt.

E. Fischer[4]) hat über die **Darstellung der Osazone** noch folgende Erfahrungen mitgeteilt.

An Stelle des zuerst von ihm empfohlenen Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (vgl. vorstehende Angaben) kann man auch eine Auflösung von Phenylhydrazin in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure anwenden; dann ist es aber ratsam, das käufliche Phenylhydrazin, welches meist durch Oxydation rot bis braun geworden ist, durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen. Löst sich die Base nicht völlig klar in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 9 Volumen Wasser und 1 Volumen 50%iger Essigsäure, so ist sie vorher auch noch durch Krystallisation aus Äther zu reinigen. Es wurde fernerhin die Beobachtung

[1]) E. Fischer, B. *17*, 579 (1884). [2]) E. Fischer, B. *41*, 75 (1908).
[3]) E. Fischer, B. *19*, 1921 (1886). [4]) E. Fischer, B. *41*, 75 (1908).

gemacht, daß es für die Osazonbildung bei Anwendung von essigsaurem Phenylhydrazin in manchen Fällen vorteilhaft ist, der Flüssigkeit noch Kochsalz zuzufügen.

E. Fischer hält es deshalb im ganzen für bequemer, bei der Bereitung der in Wasser schwer löslichen Osazone das früher vorgeschlagene Gemisch von 2 Teilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Teilen wasserhaltigem Natriumacetat anzuwenden. Das salzsaure Phenylhydrazin muß allerdings rein sein, und es ist deshalb notwendig, das meist stark gefärbte käufliche Präparat aus heißem Alkohol umzukrystallisieren, bis es ganz farblos geworden ist.

Nachweis von Traubenzucker im Harn. Nach A. Neumann[1]) empfiehlt es sich, hierbei die Menge des Phenylhydrazins möglichst zu beschränken, dagegen einen Überschuß von Essigsäure zu nehmen. Da das Auskrystallisieren des Osazons durch diesen Überschuß erschwert wird, ist nach beendigter Reaktion mit Alkali abzustumpfen. Auch die Gegenwart von Natriumacetat begünstigt die Abscheidung des Osazons. Zu 5 ccm Zuckerlösung bzw. Zuckerharn werden 2 ccm mit Natriumacetat gesättigter Essigsäure und 2 Tropfen Phenylhydrazin hinzugefügt, die Mischung wird auf 3 ccm eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Osazon aus.

Für den Nachweis kleinster Zuckermengen im Harn mit Phenylhydrazin gibt E. Salkowski[2]) folgende Vorschrift: Zu 5 ccm Harn setzt man ½ ccm Eisessig, dann 20 Tropfen Phenylhydrazin, erhitzt und erhält 1 Minute im Sieden. Dann fügt man 5 Tropfen 15%iger Natronlauge hinzu, erwärmt ein wenig, läßt etwas abkühlen, setzt drei Viertel des Volumens der Mischung destilliertes Wasser hinzu, erhitzt nochmals bis zum beginnenden Sieden und läßt einen Tag stehen. Bei $^1/_{10}$—$^1/_{20}$% Traubenzucker entsteht ein schwefelgelbes, lockeres Sediment, das mikroskopisch aus großen Doppelbüscheln von feinen Nadeln besteht. Bei Milchzucker, Maltose war die so angestellte Reaktion völlig negativ. Verwechslung mit Glucuronsäure ist hingegen nicht ganz in Abrede zu stellen.

Eine sehr gute, aber noch wenig bekannte **Methode zur Darstellung der Osazone für die mikrochemische Untersuchung** ist von W. C. de Graaff angegeben worden[3]). Man mischt 1 Tropfen Phenylhydrazin mit 2 Tropfen Eisessig und kocht damit einige Milligramme des Zuckers während 2 Minuten. Die Osazonbildung geht hier, da man das Wasser ganz vermeidet und dadurch den Siedepunkt der Mischung sehr erhöht, außerordentlich schnell vor sich. Wenn man jetzt tropfenweise mit Wasser verdünnt, und zwar gerade bis zu dem Punkt, wo eine deutliche Trübung eintritt, so gibt ein Tropfen dieser Flüssigkeit auf dem Objektglase nach kurzer Zeit eine Krystallisation des Osazons.

Maquenne[4]) hat beobachtet, daß das Gewicht der Osazone, welches man unter gleichen Bedingungen aus gleichen Mengen der verschiedenen reduzierenden Zuckerarten erhält, bei den einzelnen Zuckerarten sehr verschieden, aber konstant ist und folglich zur Charakterisierung und zum Vergleich der Zuckerarten dienen kann. Auch für die Untersuchung von Polybiosen ist diese Methode von Wert: Man kann nämlich das Gewicht der Osazone, welches aus den Spaltungsprodukten einer Polybiose resultiert, zur Kontrolle mit demjenigen vergleichen, welches aus einem Gemisch bekannter Glykosen unter denselben Bedingungen hervorgeht: so wurden z. B. aus 1 g Saccharose nach der Inversion 0,71 g und andererseits aus einem Gemisch von je 0,526 g Glucose und Lävulose 0,73 g Osazone, d. h. nahezu dieselben Mengen erhalten.

Isolierung und Nachweis von Ketosen mit Hilfe von α-Methylphenylhydrazin.

Die eben geschilderte Phenylosazonreaktion hat zwar in zahlreichen Fällen zur Erkennung und Isolierung von Zuckerarten wertvolle Dienste geleistet, aber es ist mit ihrer Hilfe nicht möglich, die Frage nach der Natur eines Kohlehydrats, das heißt ob dasselbe zu den Aldosen oder Ketosen zu zählen ist, zu entschei-

[1]) A. Neumann, C. *1889*, II, 1033.
[2]) E. Salkowski, C. *1906*. II, 1852.
[3]) W. C. de Graaff, Pharmaceut. Weekblad *1905*, 346.
[4]) Maquenne, C. r. *112*, 799 (1891).

den. So zum Beispiel liefern die natürlich vorkommenden, genetisch miteinander verknüpften Zucker der Mannit- und Sorbitreihe Glucose, Mannose und Lävulose mitsamt dem Chitosamin $CH_2OH\,(CHOH)_3CHNH_2 \cdot CHO$ das gleiche Osazon, und ebenso verhalten sich die Zucker der Dulcit- und Talitreihe.

C. Neuberg hat nun gefunden, daß man in sekundären asymmetrischen Hydrazinen vom Typus $\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$ *besonders im Methylphenylhydrazin* $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$ *ein Reagens auf Ketosen besitzt.* Es geben nämlich unter bestimmten Bedingungen[1]) nur die Ketozucker (Ketosen) mit dieser Base ein Methylphenylosazon, während die Aldosen sowie die Aminozucker vom Typus des Chitosamins unter den gleichen Bedingungen dazu nicht befähigt sind. Die beiden letzteren liefern damit ausschließlich farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt werden können.

Die **Darstellung von d-Fructose-Methyl-phenylosazon** gestaltet sich z. B. folgendermaßen: Man löst 1,8 g Fructose in 10 ccm Wasser und fügt 4 g Methylphenylhydrazin und so viel Alkohol zu, daß eine klare Mischung entsteht. Nach Zusatz von 4 ccm Essigsäure von 50% färbt sich die Flüssigkeit schnell gelb. Zweckmäßig befördert man die Reaktion durch 5—10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade; längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Läßt man dann die Flüssigkeit bedeckt stehen, so beginnt die Krystallisation innerhalb $^1/_4$ Stunde und ist nach 2 Stunden vollendet. Reibt man, sobald die ersten Krystalle erscheinen, oder impft, so erstarrt die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem dicken Brei gelbroter, verfilzter Nädelchen. Zur Reinigung werden sie aus etwa 10%igem Alkohol umkrystallisiert, der die Verbindung in der Hitze reichlich, dagegen kaum in der Kälte löst. Schmelzpunkt 153°.

Im Verhalten zu Methylphenylhydrazin liegt also eine allgemeine Reaktion auf Ketosen vor, deren Bildung — wie Emil Fischer zuerst gezeigt hat — zwar bei vielen synthetischen Prozessen bevorzugt ist, sich aber in den meisten Fällen einem exakten Nachweis entzogen hat. C. Neuberg konnte in Form der Methylphenylosazone die Ketozucker aller Reihen isolieren, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

Methylphenyl-osazon von	Aussehen	Schmelzpunkt
Dioxyaceton	Gelbliche Nadeln	127—130° unter Zersetzung
i-Erythrulose	Gelbe Nadeln	158—159°
i-Xyloketose	Feine gelbe Nädelchen	173°
i-Riboketose	Gelbe Nadeln	175°
d-Arabinoketose	Orangerote Nadeln	172° unter Zersetzung
i-Tagatose	Gelbe Nadeln	148—150°
d-Fructose	Gelbrote, verfilzte Nadeln	153°
r-Fructose	Rotstichig gelbe Nadeln	158°

Während Methylphenylhydrazin mit den Ketosen Osazone erzeugt, liefert es mit den isomeren Aldosen allein unter bestimmten Bedingungen Hydrazone. Da die letzteren häufig schwer löslich sind, anderseits die Osazonbildung nur in essigsaurer Lösung erfolgt, kann

[1]) C. Neuberg, B. *35*, 959, 2626 (1902); *37*, 4616 (1904); Neuberg und Strauß, H. *36*, 233 (1902). Man vgl. dazu auch Ofner, M. *25*, 1163; *26*, 1165 (1905); *27*, 75 (1906).

man Aldosen und Ketosen bisweilen nacheinander mit diesem Reagens abscheiden.

So z. B. gestaltet sich die **Trennung der Lävulose von Mannose und Glucose** hiernach folgendermaßen: Aus einem Gemisch von Mannose und Lävulose scheidet sich erstere als Methylphenylhydrazin ab, wenn man die neutrale Flüssigkeit mit einer der Lävulose äquivalenten Menge Methylphenylhydrazin versetzt und durch Zusatz von Alkohol eine gleichmäßige Mischung erzeugt. Bei 24stündigem Stehen wird die Ausscheidung des Mannosehydrazons recht vollständig. Aus dem Filtrat erhält man nach Zusatz von Essigsäure. Erwärmen auf dem Wasserbade usw. leicht das Fructosazon.

In ähnlicher Weise kann man die Trennung von Frucht- und Traubenzucker erreichen.

Schließlich läßt sich die Überführung der Lävulose in ihr charakteristisches Methylphenylosazon auch verwenden zur Charakterisierung dieses Zuckers in den Produkten des normalen und pathologischen Stoffwechsels, wo sein Nachweis mit Hilfe sonstiger Reaktionen sehr unsicher ist.

Herstellung von Hydrazonen mit Hilfe von as-Benzylphenylhydrazin. Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein[1]) haben mit Erfolg das Benzylphenylhydrazin $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)N-NH_2$ zur Isolierung von Zuckern verwendet, und auch Ruff und Ollendorff[2]) bezeichnen es als ein für diesen Zweck gut geeignetes Mittel. Es bietet dieses Hydrazin vor dem einfachen Phenylhydrazin Vorteile durch die leichte Bildungsweise und die Schwerlöslichkeit seiner Hydrazone, vor den anderen substituierten Phenylhydrazinen durch seine einfache Darstellungsweise aus Phenylhydrazin und Benzylchlorid. Man arbeitet bei der Bereitung der Hydrazone am besten in neutraler alkoholischer Lösung und erhält dabei die Hydrazone gleich in ziemlich reinem Zustande. So z. B. entsteht das l-Xylosebenzylphenylhydrazon, wenn man 3 g Xylose, in 5 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 4 g Benzylphenylhydrazin in 20 ccm absolutem Alkohol mischt und nach gelindem Erwärmen mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt. Nach einigen Stunden ist die ganze Masse zu einem Brei seidenglänzender weißer Nadeln erstarrt vom Schmelzpunkt 99°.

p-Bromphenylhydrazin zum Nachweis von Zuckerarten. E. Fischer[3]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß das p-Bromphenylhydrazin $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH-NH_2$ zur Erkennung einzelner Zuckerarten geeigneter ist wie das Phenylhydrazin. Insbesondere gilt das für die Arabinose; denn dieselbe liefert mit der bromhaltigen Base ein in kaltem Wasser schwer lösliches Hydrazon, welches leicht zu isolieren und deshalb für den Zucker recht charakteristisch ist. Die Darstellung des p-Bromphenylhydrazins aus Phenylhydrazin erfolgt am besten nach dem von L. Michaelis[4]) angegebenen Verfahren.

Nebenbei sei bemerkt, daß nach C. Neuberg mit Hilfe des p-Bromphenylhydrazins auch der Nachweis der Glucuronsäure $OHC \cdot (CH \cdot OH) \cdot COOH$ leicht gelingt[5]). Die Verbindungen der Säure mit Phenylhydrazin sind nicht zur Erkennung geeignet, da es nicht gelungen ist, von den verschiedenen möglichen Verbindungsformen, wie Hydrazon, Osazon, Hydrazid, Hydrazonhydrazid, Osazonhydrazid, Hydrazinsalzen und inneren Kondensationsprodukten usw. eine unter allen Umständen und in reinem Zustande zu gewinnen. Neuberg erhielt durch Erhitzen wäßriger Glucuronsäurelösung mit der Lösung eines Gemisches von salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und Natriumacetat eine Hydrazinverbindung als leuchtend hellgelbe Krystallmasse vom Schmelzpunkt 236°. Man kann zu ihrer Darstellung folgendermaßen verfahren: Zu 250 ccm wäßriger Glucuronsäurelösung mit einem Gehalt von 2 g Glucuron fügt man eine zuvor zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und 6 g Natriumacetat. Die Flüssigkeit trübt sich, wird aber beim Erwärmen im Wasserbad wieder klar. Nach 5—10 Minuten beginnt die Ausscheidung hellgelber Nadeln. Man entfernt das Wasserbad und erhält beim Abkühlen eine reichliche Krystallmenge.

[1]) Lobry de Bruyn und van Ekenstein, R. *15*, 97, 227 (1896).
[2]) Ruff und Ollendorf, B. *32*, 3234 (1899).
[3]) E. Fischer, B. *27*, 1221 (1891). [4]) L. Michaelis, B. *26*, 2190 (1893).
[5]) C. Neuberg, B. *32*, 2395 (1899).
[6]) P. Mayer und C. Neuberg, H. *29*, 256 (1900).

Nachdem dieselbe abgesaugt ist, erhitzt man das klare Filtrat von neuem im Wasserbade bis zur Krystallabscheidung, läßt erkalten, saugt ab usw. Durch 1—5malige Wiederholung dieser Operation gelingt es, in 2—3 Stunden fast die gesamte Glucuronsäuremenge als Hydrazinverbindung zu fällen.

Die quantitative Bestimmung der Glucuronsäure im Harn führen P. Mayer und C. Neuberg[6]) derart aus, daß sie den Harn zur Zerlegung der gepaarten Glucuronsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen, die Glucuronsäure als p-Bromphenylhydrazinverbindung zur Abscheidung bringen und diese wägen.

o-, m- und p-Nitrophenylhydrazin zum Nachweis von Zuckerarten[1]). Auch die Nitrophenylhydrazone können zur Erkennung und Identifizierung mancher Zuckerarten benützt werden. Sie lassen sich auf gewöhnliche Art in alkoholisch-wäßriger Lösung und teilweise auch in Essigsäurelösung herstellen.

m-Nitrophenylhydrazon der Glucose. a) Aus alkoholischer Lösung. 2 g Glucose werden in 15 ccm Alkohol und möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,6 g m-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm Alkohol während $^1/_4$ Stunde im Wasserbade erhitzt, worauf sich das Hydrazon nach dem Abdampfen beim Erkalten abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es eine gelbe, krystallinische Masse vom Schmp. 115—116°.

b) Aus Eisessig. 2 g Glucose werden in 15 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1,6 g m-Nitrophenylhydrazin, in 15 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Nach längerem Stehen über Ätzkalk bildet sich eine schmutzig-braune Masse, die in Alkohol sehr schwer löslich ist. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Äther stellt das Produkt ein rotbraunes Pulver dar, das unter vorhergehendem Sintern bei ca. 228° schmilzt. Es ist das Glucose-m-nitrophenylosazon.

In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte der Nitrophenylhydrazone verschiedener Zucker zusammengestellt.

	p	m	o
I. Glucose	187—188°	115—116°	148°
II. Mannose	194—195°	162—163°	173°
III. Fructose	176°	—	155—156°
IV. Galaktose	194°	181—182°	172°
V. Sorbose	—	—	—
VI. Arabinose	181—182°	179—180°	180°
VII. Xylose	154—155°	120—130°	—
VIII. Rhamnose	185°	104—105°	151°

β-Naphthylhydrazin zum Nachweis von Zuckerarten und zur quantitativen Fällung von Vanillin.

Das β-Naphthylhydrazin $C_{10}H_7 \cdot NH - NH_2$ wurde als Reagens auf Zuckerarten zuerst von van Ekenstein[2]) und Lobry de Bruyn benutzt. Später haben Hilger[3]) und seine Mitarbeiter die reaktionelle Bedeutung des β-Naphthylhydrazins gegenüber verschiedenen Zuckerarten festgestellt und untersucht, inwieweit deren Hydrazone in ihrem verschiedenen physikalischen Verhalten die Möglichkeit einer Trennung verschiedener Zuckerarten bieten können.

Von den erstgenannten Autoren wurden die Naphthylhydrazone in schwach saurer, wäßriger Lösung in der Weise dargestellt, daß sie der konzentrierten und warmen Lösung des Zuckers eine gleiche Menge des β-Naphthylhydrazins, aufgelöst in der molekularen Menge von Eisessig, zufügten und stehen ließen, absaugten und umkrystallisierten.

[1]) A. Reclaire, B. *41*, 3665 (1908).

[2]) van Ekenstein und Lobry de Bruyn, R. *15*, 97, 225 (1896); B. *35*, 3082 (1902).

[3]) Hilger und Rothenfusser, B. *35*, 1841, 4444 (1902).

Doch ist das hierbei benützte Lösungsmittel Wasser nicht das geeignete. Hilger und Rothenfusser arbeiteten deshalb in schwach alkalisch-alkoholischer Lösung, wobei sie leicht reine und außerordentlich gut krystallisierende β-Naphthylhydrazone erhielten. Nachfolgende Angabe möge als Beispiel dienen.

Darstellung von Galaktose-β-Naphthylhydrazon. 1 g Galaktose wird in 1 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen und 1 g β-Naphthylhydrazin (Schmelzpunkt 124 bis 125°) unter Erwärmen in 40 ccm Alkohol 96% gelöst. Beide Lösungen werden warm zusammengefügt, filtriert und 12 Stunden in einem verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Das entstandene Hydrazon wird mit wenig Äther gewaschen und aus 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Galaktose-β-Naphthylhydrazon ist von weißer Farbe und zeigt, wenn ganz rein, bei raschem Erhitzen einen Schmelzpunkt von 189—190°.

Es ist zu bemerken, daß sowohl das β-Naphthylhydrazin wie die β-Naphthylhydrazone lichtempfindlich sind, namentlich im feuchten Zustande.

Eine **Trennung von Galaktose, Dextrose und Arabinose,** wie sie bei Hilgers Arbeiten über die Hydrolysierung des Leinsamenschleims erforderlich war, gelingt auf folgender Grundlage: Die äthylalkoholische Lösung der Zucker wurde mit einer Lösung der äquivalenten Menge von β-Naphthylhydrazin in Alkohol versetzt, das Ganze mit Alkohol auf die etwa 40fache Menge des β-Naphthylhydrazins gebracht und 15—20 Stunden stehen gelassen.

Es fiel das Galaktose-β-Naphthylhydrazon aus, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren ganz rein war.

Die Spaltung der im Vakuum eingedampften Mutterlauge erfolgte mit Formaldehyd; das sich abscheidende Formaldehydhydrazon wurde durch Extrahieren mit Essigester entfernt. Aus dem formaldehydfreien Sirup wurde durch Benzylphenylhydrazin die Arabinose als Benzylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 174° abgeschieden. In der Mutterlauge hiervon konnte mit Hilfe von Diphenylhydrazin die Dextrose als Dextrose-Diphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 160—161° nachgewiesen werden.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß nach den verschiedenen oben skizzierten Arbeitsweisen isomere β-Naphthylhydrazone der Zucker zu entstehen scheinen. Diese Isomerieerscheinung würde sich an die von E. Fischer[1]) und Tafel einerseits, von Skraup[2]) anderseits konstatierte Isomerie bei dem Glucosephenylhydrazon anschließen. Es handelt sich hier wahrscheinlich wohl um Stereoisomerie, welche von der Theorie gefordert wird nach den Formeln:

$$C_5H_{11}O_5 \cdot CH \qquad \text{und} \qquad C_5H_{11}O_5 \cdot CH$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$N \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \qquad\qquad C_{10}H_7 \cdot HN \cdot N$$

Im allgemeinen entstehen in schwach saurer Lösung (β-Naphthylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat) die labilen β-Naphthylhydrazone mit niedrigerem Schmelzpunkt und dementsprechend größerer Löslichkeit. Sie werden vom Licht und beim Kochen mit Alkohol schneller zersetzt als die beständigeren, höher schmelzenden Isomeren.

Die von Hilger und Rothenfusser (vgl. S. 461) befolgte Methode zur Darstellung der β-Naphthylhydrazone verdient, wenn es die Erkennung gewisser Zuckerarten gilt, den Vorzug gegenüber dem von Lobry de Bruyn und van Ekenstein (vgl. S. 461) angegebenen Verfahren.

Nachweis und Identifizierung gewisser reduzierender Zuckerarten durch Kondensation mit p-Brombenzhydrazid[3]). Das p-

[1]) E. Fischer und Tafel, B. *20*, 821, 2566 (1887).
[2]) Skraup, M. f. Ch. *10*, 406 (1889); Behrend, A. *353*, 106 (1907).
[3]) Kendall und Sherman, C. *1908 II*, 1293.

Brombenzhydrazid gibt mit Glucose, Mannose, Galaktose und Arabinose ein schwer lösliches Hydrazon, während mit Maltose, Milchzucker und Lävulose keine Niederschläge erhalten werden. Die Reaktion läßt sich zum Nachweis der erstgenannten vier Zuckerarten nebeneinander benutzen.

Nachweis von Glucose, Mannose, Galaktose und Arabinose nebeneinander. Der Zucker (etwa 30 mg) wird mit dem doppelten Gewicht Hydrazid und 10—15 ccm Alkohol erhitzt; man läßt den Alkohol zur Trockne verdampfen und wiederholt dies 3—4 mal. Dann versetzt man mit 5—6 ccm Chloroform und einigen Tropfen Wasser, kocht, gibt 20 ccm Alkohol zu, bis homogene Mischung der Flüssigkeit eintritt: ungelöst bleibt das Galaktose-p-brombenzhydrazon, teilweise gelöst werden Mannose- und Arabinose-p-brombenzhydrazon, während Glucose-p-brombenzhydrazon ganz in Lösung geht. Die alkoholische Lösung wird eingedampft, mit Wasser und Chloroform aufgenommen und wiederum bis zum Mischen der Lösungsmittel kochender Alkohol zugegeben: ungelöst bleibt nunmehr das Arabinose- und ein Teil des Mannosehydrazons. Wenn die Glucose mit dem doppelten Gewicht Lävulose, Maltose oder Milchzucker verunreinigt ist, wird kein festes Hydrazon mehr erhalten.

Gärungen der Hexosen.

Charakteristisch für die Hexosen ist auch ihre Fähigkeit, durch Einwirkung von Sproß- und Spaltpilzen leicht Gärungen zu unterliegen, welche an anderer Stelle behandelt werden (z. B. S. 184).

Überführung von Hexosen in Glucoside.

1. Behandelt man die alkoholischen Lösungen der Hexosen mit Salzsäure, so entstehen Äther der Hexosen: Glucoside der Alkohole. Von den hierher gehörigen Verbindungen sind die wichtigsten diejenigen des Traubenzuckers.

Zur Darstellung von Methylglucosid wird Traubenzucker mit der fünffachen Menge Methylalkohol, welche 0,25% Salzsäure enthält, 50 Stunden auf 100° erwärmt und die ohne Entfernung der Säure eingedampfte Lösung der Krystallisation überlassen.

Bei dieser Methode werden also Zucker und Alkohole durch die Wirkung von Salzsäure vereinigt. Hier kann auch an Stelle von Zucker die Acetochlorglucose verwendet werden[1]).

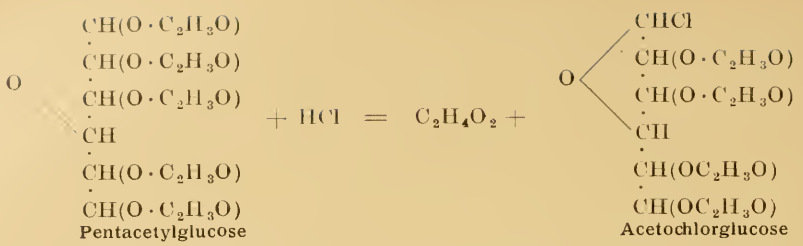
2. Eine weitere von Michael gefundene Methode für die künstliche Bereitung der Glucoside beruht auf der *Wechselwirkung zwischen Phenol bez. Alkohol und Acetochlorglucose in alkalisch-alkoholischer Lösung.* So lange die Acetochlorglucose im reinen Zustand kaum zugänglich war, ist diese Methode wegen der schwierigen Ausführung und schlechten Ausbeute nur selten benutzt worden. Seitdem man aber ein bequemeres Verfahren für die Bereitung der *β-Acetochlor-* und *β-Acetobromglucose* kennt, das in der Einwirkung von Acetylbromid auf Traubenzucker besteht, ist es durch ihre Benutzung gelungen, die ursprüngliche Michaelsche Methode so zu modifizieren, daß Kuppelung und Verseifung des Acetylkörpers getrennt und dadurch die Ausbeute sowie die Sicherheit der Operation gesteigert werden[2]).

Darstellung des β-Phenolglucosids. Man bereitet zunächst β-Acetochlorglucose durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Pentacetylglucose.

---

[1]) E. Fischer, B. *26*, 2400 (1893); *28*, 1145 (1895); *29*, 2927 (1896); W. Königs und W. Knorr, B. *34*, 957 (1901).

[2]) E. Fischer und Armstrong, B. *34*, 2885 (1901).



Pentacetylglucose — Acetochlorglucose

10 g reine Pentacetylglucose vom Schmelzp. 134° werden in ein Einschmelzrohr von widerstandsfähigem Glas eingefüllt und der obere Teil des Rohres vor der Gebläselampe stark verengt, damit das spätere Abschmelzen erleichtert wird. Nachdem das Rohr in flüssige Luft eingestellt ist, leitet man durch den engen Hals mit Hilfe eines langen und nicht zu engen Kapillarrohres einen ziemlich starken Strom von Chlorwasserstoff welcher mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet ist. Sorgt man dafür, daß zunächst nur der untere Teil des Rohres von flüssiger Luft umgeben ist, so gefriert das Gas nicht und die Menge der Salzsäure läßt sich ziemlich genau schätzen. Wenn sie ungefähr 15—20 ccm beträgt, entfernt man die Kapillare und schmilzt das Rohr an der verengten Stelle mit der Stichflamme ab. Es wird jetzt bei gewöhnlicher Temperatur 15—20 Stunden aufgehoben, wobei eine klare, farblose Lösung entsteht, dann wieder in flüssiger Luft abgekühlt und nach dem Öffnen der Spitze an einem ruhigen Orte frei hingestellt. Es erwärmt sich dabei durch die äußere Luft so allmählich, daß die Verdunstung des Chlorwasserstoffs unter ruhigem Kochen stattfindet. Als Rückstand bleibt ein farbloser, dünnflüssiger Sirup. Er wird in etwa 50 ccm reinem Äther gelöst, mit etwa 20 ccm Eiswasser geschüttelt, dann das Wasser erneuert und so lange Natriumbicarbonat zugegeben, als noch starkes Aufschäumen stattfindet. Zum Schluß wird der Äther abgehoben, durch Schütteln mit wenig Chlorcalcium getrocknet und im Vakuumexsiccator verdunstet. Zunächst bleibt dabei ein sirupöser Rückstand, der nach kurzer Zeit völlig erstarrt. Er wird in kochendem Ligroin (90—100°) gelöst. Beim Erkalten fällt zunächst ein Sirup aus, der aber bald, besonders beim Impfen, zu kleinen, farblosen, meist stern- oder kugelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74° erstarrt. 10 g Pentacetylverbindung geben 9 g krystallisierte Acetochlorglucose, so daß die Ausbeute nahezu quantitativ ist.

Um die β-Acetochlorglucose in Tetracetyl-β-Phenolglucosid überzuführen, werden 5 g der ersteren in 150 ccm reinem, über Natrium getrocknetem Äther gelöst und mit 1 g feingepulvertem trocknen Natriumphenolat bei gewöhnlicher Temperatur heftig geschüttelt. Nach 3 Stunden ist das Natriumphenolat verschwunden und Kochsalz an seine Stelle getreten. Man fügt wieder 1 g Phenolat hinzu und nach weiteren 3 Stunden das dritte Gramm. Nach 20stündigem Schütteln pflegt dann die ätherische Lösung frei von Chlor zu sein. Behufs Entfernung des Natriums wird die filtrierte ätherische Lösung mit 2 ccm Eisessig versetzt, das sofort ausfallende Natriumacetat abfiltriert, die Mutterlauge im Vakuum verdunstet und der rückständige Sirup mit kaltem Wasser durchgerührt. Nach einigen Stunden pflegt dann der in Wasser unlösliche Teil zu erstarren. Er wird aus wenig warmem Alkohol umkrystallisiert. Die Acetylverbindung schmilzt bei 127°, die Ausbeute beträgt 3½ g.

Zur Umwandlung der Acetylverbindung in β-Phenolglucosid löst man 15 g reines krystallisiertes Barythydrat in 250 ccm warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab, fügt 5 g feingepulvertes Tetracetylphenolglucosid zu und schüttelt einige Stunden, bis völlige Lösung eingetreten ist. Um die Verseifung zu Ende zu führen, läßt man die Flüssigkeit noch 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen, fällt jetzt den überschüssigen Baryt mit Kolbensäure, verdampft das Filtrat unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen und gießt die Lösung in die 10—15fache Menge heißen absoluten Alkohols. Dadurch wird der allergrößte Teil des Bariumacetats gefällt, während das Phenolglucosid in Lösung bleibt. Wird das Verdampfen des Filtrats und das Eingießen in Alkohol wiederholt, so ist die Entfernung des Bariumsalzes vollständig. Die alkoholische Mutterlauge hinterläßt dann beim Verdampfen das Phenolglucosid als farblose, aus langen Nadeln bestehende Krystallmasse. Sie wird durch umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und schmilzt bei 172—173°.

3. Manche Alkohol-Glucoside, bei denen die unter 1. angeführte Salz-

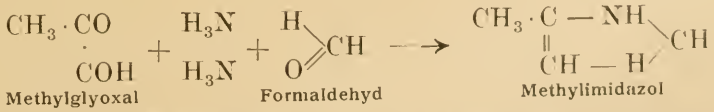
säuremethode versagt, lassen sich derart darstellen, daß man *Aceto-halogenglucose bei Gegenwart von Silbercarbonat auf Alkohole zur Einwirkung bringt und das hierbei entstehende Tetraacetylderivat nachträglich verseift*[1]). Beispiele dafür sind die Glucoside des Amylenhydrats, Menthols und Borneols.

Darstellung von Menthol-d-glucosid, $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$. Man stellt zunächst Tetraacetyl-menthol-d-glucosid $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$ folgendermaßen dar. Zu einer Lösung von 6 g Acetobromglucose, die in analoger Weise wie Acetochlorglucose bereitet wird, und 20 g Menthol in 50 ccm trocknem Äther gibt man 6 g frisch bereitetes, mit Alkohol und Äther gewaschenes und im Exsiccator getrocknetes Silbercarbonat. Beim Schütteln ist die Kohlensäureentwicklung anfangs ziemlich lebhaft, nach etwa 1 Stunde wird sie geringer, und man kann jetzt auf der Maschine schütteln. Nach 2tägigem Schütteln wird die Operation unterbrochen. Beim Verdampfen der filtrierten ätherischen Lösung bleibt ein farbloser Sirup, der im Vakuumexsiccator bald krystallinisch erstarrt. Das überschüssige Menthol läßt sich mit Wasserdampf entfernen. Das Reaktionsprodukt wird deshalb mit ca. 50 ccm Wasser übergossen und solange Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet, bis das Destillat keinen Mentholgeruch mehr zeigt. Der Rückstand, eine bröcklige Masse, wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man die Verbindung in farblosen Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Zur Abspaltung der Acetylgruppen werden 4 g Tetraacetyl-Mentholglucosid fein gepulvert und mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Barythydrat in 240 ccm Wasser und 75 ccm Alkohol 5—6 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 55—60° erwärmt, wobei allmählich völlige Lösung eintritt. In die warme Flüssigkeit wird dann Kohlensäure eingeleitet, das Bariumcarbonat abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate hinterlassen beim Verdampfen unter vermindertem Druck einen von weißen Krystallen durchsetzten Sirup. Zur Isolierung des Mentholglucosids wird mit Alkohol ausgekocht und das Filtrat wiederum eingedampft. Der zurückbleibende schwach gelbe Sirup erstarrt langsam. Zur Reinigung löst man in ungefähr 250 ccm kochendem Wasser und verdampft unter 15—20 mm Druck auf ein geringes Volumen. Während des Eindampfens fällt das Glucosid in Blättchen aus. Das so dargestellte Mentholglucosid enthält 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 77—79°.

Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol.

Bei der Behandlung mit Ammoniak in Gestalt von Zinkhydroxyd-Ammoniak wird Traubenzucker schon in der Kälte in Methyl-imidazol (Methyl-glyoxalin) übergeführt[2]). Die Reaktion hat physiologisches Interesse und auch Bedeutung zur Entscheidung der Frage nach den Zwischenprodukten, die beim Übergang von Traubenzucker in Milchsäure gebildet werden. Zur Deutung dieser Reaktion wird angenommen, daß Traubenzucker unter den angewandten Versuchsbedingungen in Glycerinaldehyd zerfalle, dieser sich in Methylglyoxal umlagere und sich dann nach der bekannten Glyoxalinsynthese mit Ammoniak und Formaldehyd — letzterer auch durch Spaltung des Traubenzuckers entstanden — zu α-Methylimidazol kondensiere.



Methylglyoxal Formaldehyd Methylimidazol

Darstellung von Methylimidazol. Gut ausgewaschenes und abgepreßtes Zinkhydroxyd aus 1 kg krystallisiertem Zinksulfat wird in einer großen Flasche in 1.5 kg

[1]) E. Fischer und Raske, B. *42*, 1465 (1909).

[2]) Windaus und Knoop, B. *38*, 1166 (1905); Windaus, B. *39*, 3886 (1906); B. *40*, 799 (1904).

wäßrigem, 25%igen Ammoniak gelöst, dann mit 1 kg festem Traubenzucker versetzt und verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung färbt sich gelb und allmählich braun und beginnt nach mehreren Tagen ein feines, gelbbrauns Pulver abzusetzen. Der Niederschlag nimmt langsam an Menge zu und wird nach 6 Wochen von der überstehenden, tief braun gewordenen Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das so erhaltene Zinksalz wird in heißem Wasser suspendiert, das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat vom Schwefelzink im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Pottasche übersättigt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen die Base als schwach gelb gefärbtes Öl. Man verwandelt sie zur Reinigung in das Oxalat und krystallisiert dieses wiederholt aus 75%igem Aceton um. Aus dem so gereinigten Oxalat wird die Base mit Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt und mit Äther gesammelt. Beim Eindunsten im Vakuum hinterläßt der Äther nunmehr ein vollkommen farbloses Öl, das nach kurzer Zeit zu einer weißen, geruchlosen Krystallmasse erstarrt. Schmelzpunkt des Methylimidazols 56°.

Aus 1 kg Traubenzucker scheiden sich ca. 200 g Zinksalz ab, die ca. 100 g reines Methylimidazol liefern. Dadurch ist diese Base sehr leicht zugänglich geworden.

Auch andere Zuckerarten, wie d-Mannose, d-Fructose, d-Sorbose, d-Arabinose, l-Xylose, Milchzucker, Rohrzucker usw. liefern bei Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak das α-Methylimidazol. Die **Versuchsanordnung** ist dabei ganz allgemein folgende: Zinkhydroxyd aus 1 Teil krystallisiertem Zinksulfat wird mit 2 Teilen 25%igem wäßrigen Ammoniak und 1 Teil Zucker versetzt und die Lösung bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche im zerstreuten Tageslicht stehen gelassen.

Synthetische Bildungsweisen von Monosen.

Man erhält verschiedene Monosen künstlich auf folgenden Wegen:

1. „Das Glycerin ist das Tor geworden, durch welches die Synthese zu den natürlichen Zuckern gelangen konnte", wie E. Fischer sich ausdrückt. *Bei vorsichtiger Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure oder mit Brom erhält man ein Produkt, welches die Reaktionen der Monosen zeigt und deshalb Glycerose genannt wurde*[1]).

Darstellung von Glycerose. Man löst 10 g Glycerin und 35 g krystallisierte Soda in 60 g warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt 15 g Brom hinzu. Dasselbe löst sich beim Umschütteln und sofort beginnt die Entwicklung von Kohlensäure; die Reaktion ist zwar erst nach ½ Stunde beendet, aber schon nach 2 Minuten läßt sich die Entstehung der Glycerose beweisen. Man versetzt zu dem Zweck eine Probe der Flüssigkeit zur Zerstörung der unterbromigen Säure bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure und fügt dann nach dem Übersättigen mit Alkali Fehlingsche Lösung hinzu. Beim Erwärmen erfolgt jetzt Rotfärbung und Abscheidung von Kupferoxydul.

Am reinsten gewinnt man die Glycerose durch Einwirkung von Bromdampf auf die Bleiverbindung des Glycerins. Allerdings besteht der so gebildete Sirup der Hauptsache nach aus Dioxyaceton, $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$. Er wird durch verdünnte Alkalien in eine Ketohexose, die α-Acrose oder i-Fructose, verwandelt. Aus letzterer kann weiter sowohl Traubenzucker als auch Fruchtzucker erhalten werden. Über die Darstellung reinen krystallisierten inaktiven Glycerinaldehyds aus Acrolein s. S. 177—78.

Ganz allgemein lassen sich die Aldosen und Ketosen durch Oxydation der entsprechenden Alkohole (mit Salpetersäure, Natriumhypobromit, Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat, Bleisuperoxyd und

[1]) E. Fischer und Tafel, B. *20*, 1088, 3384 (1887) und *21*, 2634 (1888).

Salzsäure) gewinnen. So liefert Arabit, $C_5H_{12}O_5$, die Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, Mannit die Mannose usw.

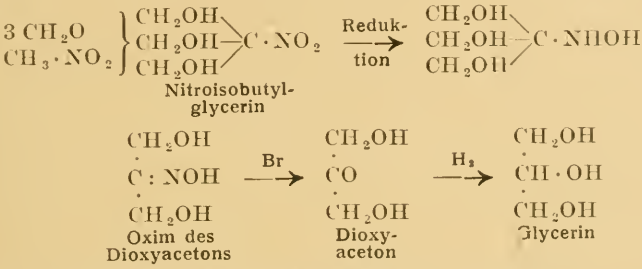
Eine **Totalsynthese des Dioxyacetons** und, nebenbei bemerkt, damit zugleich eine solche des Glycerins, hat O. Piloty[1]) durchgeführt.

Sie gewinnt eine spezielle Bedeutung dadurch, daß sie, ausgehend vom Formaldehyd, sich vielleicht dem natürlichen Bildungsprozesse der Zuckerarten nähert und zur einfachsten Ketose, einem Baustein von fundamentaler Bedeutung für diese Körperklasse, führt. Das Dioxyaceton ist nämlich diejenige Triose, welche beim Aufbau der Fructose die Ketogruppe in das neue Molekül mitbringt und dieser Verbindung den Charakter eines Zuckers verleiht. Seine Synthese gestaltet sich folgendermaßen:

Sie geht aus vom Nitroisobutylglycerin, welches von Henry[2]) durch Kondensation von Formaldehyd mit Nitromethan erhalten wurde. Der Nitrokörper liefert bei der Reduktion die entsprechende Hydroxylaminverbindung und durch Einwirkung von Quecksilberoxyd verwandelt sich diese Base, unter Verlust eines Kohlenstoffatoms als Formaldehyd, in das Oxim des Dioxyacetons. Es gelang nun Piloty, aus diesem Oxim das reine krystallisierte Dioxyaceton selbst zu gewinnen. Brom wirkt nämlich auf das Oxim in wäßriger Lösung nach der Gleichung ein:

$$2\,(CH_2\cdot OH)_2C:NOH + 2\,Br_2 + H_2O \;=\; 2\,(CH_2\cdot OH)_2CO + N_2O + 4\,HBr.$$

Die einzelnen Phasen der ganzen Synthese lassen sich durch das Schema wiedergeben:



Für die **Überführung von Dioxyacetoxim in Dioxyaceton** gibt Piloty[3]) folgende Vorschrift: 10 g Dioxyacetoxim werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und in die Lösung 15 g Brom so schnell eingetragen, daß die Temperatur sich bis höchstens 40° steigert. Die Flüssigkeit nimmt bei der ersten Portion Brom eine schwache blaugrüne Färbung an, die jedoch sehr bald verschwindet. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird die farblose Lösung 4 Minuten auf dem Wasserbade auf 40° erhalten. Hierauf wird abgekühlt und die entstandene Bromwasserstoffsäure durch in Wasser aufgeschlämmtes Bleicarbonat weggenommen. Das Filtrat von den Bleisalzen wird schnell mit wenig Silberoxyd geschüttelt, bis eine Probe keine Reaktion mehr auf Bromwasserstoff ergibt, schnell filtriert und das Filtrat sofort mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Das klare und völlig farblose Filtrat wird sofort im Vakuum bei 30° (Badtemperatur) vollständig eingedampft. Es hinterbleibt ein ganz farbloser, wasserklarer Sirup, der in 30 ccm absolutem Alkohol aufgenommen wird. Die alkoholische Lösung wird mit 90 ccm Äther in kleinen Portionen versetzt. Es fallen weiße amorphe Flocken aus, die sich zu einem Sirup verdichten. Der letztere wird nochmals in wenig Alkohol gelöst und mit der dreifachen Menge Äther gefällt. Es fallen nur noch wenige Tropfen eines immer noch Fehlingsche Lösung reduzierenden Sirups aus. Die vereinigten alkoholisch-ätherischen Lösungen werden bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft, wobei ein farbloser Sirup hinterbleibt, der im Vakuum über Schwefelsäure innerhalb 12 Stunden vollständig zu einer weißen harten Krystallmasse von reinem Dioxyaceton erstarrt. Ausbeute 95% der Theorie.

Durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und gegen Fehlingsche Lösung erweist sich das Dioxyaceton den Zuckerarten mit 6 Kohlenstoff-

[1]) O. Piloty, B. *30*, 3161 (1897).
[2]) L. Henry, Bull. Acad. Belg. [3], XXX, Nr. 7, 25; B. *30*, 2206 (1897).
[3]) O. Piloty, B. *30*, 3161 (1897).

atomen nahe verwandt, die Einwirkung von Natriumbisulfit charakterisiert diesen Körper als ein echtes Derivat des Acetons.

2. *Die gleiche Acrose wie aus Glycerin, also die i-Fructose, kann auch aus Formaldehyd durch Kondensationsmittel erhalten werden.* Läßt man ihn mit Kalkwasser zusammen stehen, so erleidet er „Aldolkondensation" und es entsteht neben anderen Verbindungen ein Gemenge von Zuckerarten, $C_6H_{12}O_6$, welches als Formose bezeichnet worden ist und aus dem α-Acrose isoliert werden kann.

O. Loew z. B. fand, daß 3,5—4%ige, mit Kalk gesättigte Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 5—6 Tagen unter gleichzeitiger Formiatbildung bis zum Verschwinden des Formaldehyds verzuckert wird. Bei zu geringer Kalkkonzentration kann die Kondensation ausbleiben, bei erhöhter Formaldehydkonzentration geht viel des Aldehyds in Formiat über. Loew zeigte ferner, daß gesättigtes Kalkwasser bei 100° in 1%iger Formaldehydlösuhg beträchtliche Kondensation bewirkt, während Barytwasser in derselben Verdünnung nur wenig Zucker bildet. Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein fanden im mit Kalk frisch gefällten Bleihydroxyd ein den anderen überlegenes Kondensationsmittel. Von demselben wird nämlich eine 4%ige Formaldehydlösung bei 100° im Verlauf von 1½ Stunden unter geringer Bleiformiatbildung vollständig verzuckert. Die allgemeinen Konzentrationsbedingungen und Grenzen für die Bildung von Zucker wurden von H. und A. Euler eingehend studiert[1]). Sie haben auch festgestellt, daß beim Kochen von 1 l 2%iger Formaldehydlösung mit 10 g Calciumcarbonat unter Rückfluß in reichlicher Menge (ca. 30% vom angewandten Formaldehyd) i-Arabinoketose gebildet wird.

3. Von nicht geringer Bedeutung für den Aufbau der Zucker ist die sogenannte *Cyanhydrinsynthese*[2]). Als Aldehyde oder Ketone verbinden sich die Monosen mit Cyanwasserstoff zu Cyanhydrinen (S. 407) und es wird hierdurch ein Aufbau kohlenstoffreicherer aus kohlenstoffärmereren Aldosen ermöglicht. Die Cyanhydrine geben bekanntlich durch Verseifung Oxycarbonsäuren. Diese gehen leicht in Lactone über, welche sich mit Natriumamalgam zu Aldosen reduzieren lassen. So z. B. erhält man aus dem Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ einen neuen Zucker $C_7H_{14}O_7$ gemäß dem Schema:

$$\underset{\text{Glucose}}{CH_2OH\cdot[CHOH]_4\cdot CH=O} + HCN \rightarrow \underset{\text{Glucosecyanhydrin}}{CH_2OH\cdot[CHOH]_4\cdot CHOH\cdot CN} \xrightarrow{\text{Verseifung}}$$

$$\underset{\text{Glucoheptonsäure}}{CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot COOH} \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\underset{\text{Lacton der Glucoheptonsäure}}{CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CO \quad (\text{—O—})}$$

$$\xrightarrow{H_2} \underset{\text{Glucoheptose}}{CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH:O}$$

Mit dem so gewonnenen Zucker läßt sich der Aufbau in der gleichen Weise wiederholen, und man ist so bis zu Nonosen gelangt. Die Fruchtbarkeit der Methode wird noch dadurch vergrößert, daß die Anlagerung der Blausäure bei den Zuckerarten zwei stereoisomere Produkte liefert. Damit ist im Prinzip

[1]) H. und A. Euler, B. *39*, 39 u. 45 (1906).
[2]) E. Fischer, B. *23*, 2226, 2611 u. 2623 (1900); A. *270*, 64 (1892).

die Möglichkeit gegeben, aus jedem bekannten Zucker alle kohlenstoffreicheren Oxysäuren, Zucker und mehrwertigen Alkohole, welche durch die Theorie vorhergesehen sind, tatsächlich zu gewinnen.

Die oben skizzierte Darstellung der Glucoheptose ist folgendermaßen durchzuführen[1]).

a) **Darstellung des Glucoheptonsäure-lactons.** 5 kg wasserfreier sog. amerikanischer Traubenzucker werden in einem großen Glasballon in 25 l einer 3%igen wäßrigen Blausäure gelöst und 10 ccm gewöhnlicher Ammoniaklösung zugesetzt. Die Mischung bleibt bei einer Temperatur von 25° 6 Tage stehen, wobei sie sich allmählich braun färbt und der Geruch nach Blausäure bedeutend schwächer wird. Die Flüssigkeit wird nun rasch bis zum Sieden erwärmt und mit 6,7 kg krystallisiertem Barythydrat, welche in 20 l Wasser heiß gelöst sind, bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht. Diese Operation nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Zu der heißen Flüssigkeit fügt man dann so viel Schwefelsäure, daß sie stark sauer reagiert, verjagt die unveränderte Blausäure durch weiteres Kochen, fällt den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat in einer flachen Schale mit schwach gespanntem Wasserdampf bis zum dicken Sirup. Der letztere beginnt in der Kälte nach mehreren Tagen zu krystallisieren und scheidet in einigen Wochen den größten Teil des α-Heptonsäurelactons ab. Um die Krystalle von der dicken dunklen Mutterlauge zu trennen, wird die Masse mit 80%igem Alkohol angerieben und auf der Saugpumpe abfiltriert oder noch besser auf einer Zentrifuge abgeschleudert. 18,5 kg Traubenzucker lieferten von diesem Produkte 6,5 kg. Aus der Mutterlauge kann durch Abdampfen und längeres Stehenlassen eine zweite Krystallisation von etwa 850 g desselben Materials gewonnen werden. In der letzten Mutterlauge ist die β-Heptonsäure.

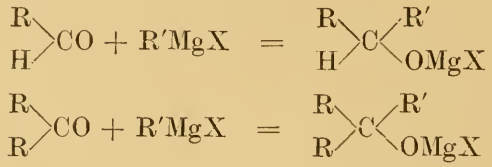
b) **Überführung des Glucoheptonsäure-lactons in α-Glucoheptose.** 50 g des Heptonsäurelactons werden in einer starkwandigen Flasche von etwa 1½ l Inhalt in 500 g Wasser gelöst und in einer Kältemischung bis zur Eisbildung abgekühlt. Jetzt fügt man 4 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann 250 g 2½%iges möglichst reines Natriumamalgam zu. Die Masse wird sofort heftig geschüttelt und in kurzen Intervallen Schwefelsäure immer in Mengen von 4—5 ccm zugegeben, so daß die Reaktion der Lösung dauernd sauer bleibt. Dabei ist es vorteilhaft, durch häufiges Eintauchen in die Kältemischung die Flüssigkeit möglichst kühl zu halten. Das Amalgam wird in etwa 10—15 Minuten verbraucht; man benutzt die Pause, um die Lösung wieder bis zur Eisbildung abzukühlen, fügt dann neue 250 g Amalgam zu und verfährt wie zuvor. Nachdem auf diese Weise im ganzen 750 g Amalgam verbraucht sind, wird die Operation unterbrochen. Dieselbe nimmt etwa 50 Minuten in Anspruch. Man versetzt nun die vom Quecksilber getrennte Lösung mit so viel Natronlauge, daß sie nach ½-stündigem Stehen noch alkalisch reagiert. Dies geschieht, um das unveränderte Lacton in das Natriumsalz umzuwandeln. Die mit Schwefelsäure genau neutralisierte Lösung wird zur Klärung mit wenig reiner Tierkohle erwärmt und filtriert. Für die Isolierung des Zuckers können mehrere solcher Portionen vereinigt werden. Man gießt dann zu der heißen Lösung das achtfache Volumen heißen 96%igen Alkohols unter Umrühren allmählich zu und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen. Hierdurch wird das Natriumsulfat und der größere Teil der organischen Natriumsalze gefällt, während der Zucker in der Regel vollständig in Lösung bleibt.

Aus dem Filtrat wird der Alkohol zweckmäßig in einer Metallblase auf dem Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende wäßrige Lösung in einer Kupferschale zuerst über freiem Feuer und zum Schluß auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der Zucker bald als dicke Krystallmasse ab. Dieselbe wird nach einigen Stunden auf der Pumpe möglichst scharf abgesaugt und zuerst mit 50%igem, dann 80%igem und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute schwankt bei verschiedenen Versuchen zwischen 32 und 38% des angewandten Lactons; aus der Mutterlauge ist in der Regel nur wenig Zucker mehr zu gewinnen, da die Krystallisation desselben durch andere Produkte verhindert wird.

4. *Eine Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an die Kohlenstoffkette von Hexosen* ist mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen von Paal und

[1]) E. Fischer, A. *270*, 70 (1892).

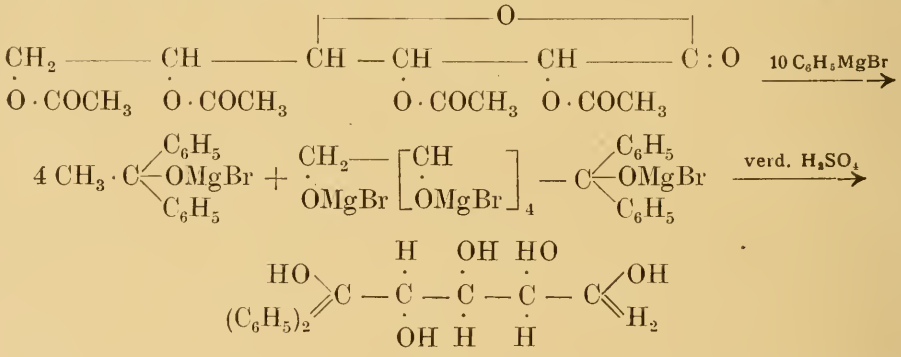
Hörnstein[1]) ausgeführt worden. Mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen reagieren nämlich die Organomagnesiumhaloide im allgemeinen nach folgenden Gleichungen:



Durch Wasser und verdünnte Säuren werden die Reaktionsprodukte zerlegt; aus den Aldehyden entstehen sekundäre, aus den Ketonen tertiäre Alkohole.

Auch auf Lactone wirken Organomagnesiumsalze unter Bildung tertiärer Alkohole ein[2]). Da nun die durch Oxydation der Aldohexosen entstehenden Pentaoxycarbonsäuren sehr leicht in Lactone übergehen, lag es, da die Hexosen selbst nicht geeignet erschienen, nahe, Organomagnesiumsalze auf solche Lactone einwirken zu lassen. Aus praktischen Gründen wurden dieselben in Gestalt ihrer Acetylderivate angewandt.

In der Tat führte die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das acetylierte Lacton der d-Glyconsäure zur Synthese eines 1,1-Diphenylhexits, der auf Grund seiner Bildungsweise aus einem Derivat des Traubenzuckers höchstwahrscheinlich als 1,1-Diphenyl-d-sorbit aufzufassen ist:



Auch die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Tetraacetyl-d-Galaktolacton liefert einen 1,1-Diphenylhexit, dessen sterische Konfiguration noch nicht sicher bekannt ist.

Darstellung von 1,1-Diphenylhexit. 3 g d-Glyconsäure werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Acetolacton verwandelt. Dasselbe wird in ca. 20 ccm Benzol gelöst und bis zur eben beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Diese Lösung läßt man zu der in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler befindlichen Phenylmagnesiumbromidlösung fließen. Letztere wird aus 29 g Brombenzol, in 80 ccm Äther gelöst, und 4,5 g Magnesium dargestellt. Den Kolbeninhalt erwärmt man 2 Stunden auf dem Wasserbade und erhitzt dann am absteigenden Kühler im Ölbade ½ Stunde auf 105—110°, wobei Äther und Benzol abdestillieren. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse unter sorgfältiger äußerer Kühlung mit möglichst wenig Eis und dann mit der zur Zerlegung der Magnesiumverbindungen nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionsprodukte, Diphenyl-hexit und Methyldiphenyl-carbinol, scheiden sich als öldurchtränkte Masse ab, die noch etwas Benzol und Äther enthält. Sie wird mittels Filtration durch ein nasses Filter von der wäßrigen Flüssigkeit ge-

[1]) Paal und Hörnstein, B. *39*, 1361, 2823 (1906).
[2]) Houben, B. *37*, 489 (1904).

trennt, der Filterrückstand im Vakuum von anhängendem Wasser, Äther und Benzol befreit und dann der halbfeste, braune Rückstand mit Petroläther geschüttelt, der die öligen Bestandteile und das Methyldiphenylcarbinol löst, während der rohe Hexit ungelöst als krümlige, graue Masse zurückbleibt.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in siedendem Essigester gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz in feinen, konzentrisch gruppierten, fast weißen Nadeln ab. Der wäßrigen Lösung, von der Zersetzung des ursprünglichen Reaktionsproduktes herrührend, kann durch mehrmaliges Ausschütteln mit Essigester ebenfalls noch eine geringe Menge des Hexits entzogen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigester oder absolutem Alkohol gewinnt man die Substanz rein in weißen, bei 154—157° schmelzenden Nadeln.

5. Im Anschluß an den unter 3 geschilderten Aufbau sei noch eine Reaktionsfolge hervorgehoben, welche die *Überführung der Ketosen in Aldosen* gestattet. Die Ketose liefert bei der Reduktion den entsprechenden Alkohol; dieser geht durch Oxydation in die entsprechende einbasische Säure über, welche leicht Wasser abspaltet und Lacton liefert. Letzteres endlich gibt bei der Reduktion die Aldose.

$$\underset{\text{Ketohexose}}{CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH} \xrightarrow[\text{duktion}]{\text{Re-}} \underset{\text{Hexit}}{CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH}$$

$$\xrightarrow[\text{dation}]{\text{Oxy-}} \underset{\text{Hexonsäure}}{CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CHOH \cdot COOH}$$

$$\xrightarrow[\text{abspaltung}]{H_2O\text{-}} \underset{\text{Lacton der Hexonsäure}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot \underbrace{CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO}_{O}}$$

$$\xrightarrow[\text{duktion}]{\text{Re-}} \underset{\text{Aldohexose}}{CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CHOH \cdot CH : O}$$

Abbau des Traubenzuckers.

Mit Hydroxylamin liefern die Zucker Oxime, indem der Aldehyd- oder Ketonsauerstoff durch die Gruppe NOH ersetzt wird. Mit Hilfe dieser Oxime ist ein Abbau der Aldosen möglich[1]). Beispiel: Die Glucose liefert das Glucosoxim, $CH_2OH[CHOH]_4CH : NOH$, welches beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltet und in das Acetylderivat des Nitrils, $CH_2OH[CHOH]_4 \cdot CN$, übergeht. Letzteres spaltet bei Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung Cyanwasserstoff ab und liefert die entsprechende Aldopentose, die d-Arabinose,

$$CH_2OH[CHOH]_3 \cdot CHOH \cdot CN \rightarrow HCN + CH_2OH[CHOH]_3 \cdot CH : O.$$

Über die Darstellung von Glocosoxim, Penta-acetylgluconsäurenitril und Reindarstellung der Pentose s. S. 185—87.

Überführung von Aldosen in Ketosen.

Die auf S. 456 angeführten Osazone vermitteln auch den Übergang von Aldosen in Ketosen. Erhitzt man die Osazone mit Salzsäure, so spalten sie wie alle Hydrazone Phenylhydrazin ab. Man erhält aber nicht wieder den ursprünglich angewandten Zucker zurück, sondern, indem die Gruppe

$$C_6H_5 - NH \cdot N = \overset{|}{C} - CH = N - NHC_6H_5$$

[1]) A. Wohl, B. *26*, 730 (1893).

in die Gruppe

$$\begin{array}{l} | \\ O:C-CH:O \end{array}$$

übergeht, ein Oxydationsprodukt desselben, ein Oson, z. B. aus dem Phenylglucosazon das Glucoson

$$\underset{\text{Glucoson}}{CH_2OH[CH\cdot OH]_3\cdot CO\cdot CHO.}$$

Die Osone sind in Wasser leicht löslich und entstehen auch aus den Aldosen und Ketosen direkt durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalzen. Reduziert man sie, so wird nicht die Ketongruppe in die Alkoholgruppe übergeführt und der ursprüngliche Zucker zurückgebildet, sondern es wird die Aldehydgruppe reduziert und man erhält im vorliegenden Fall

$$\underset{\text{Fructose oder Fruchtzucker}}{CH_2\cdot OH[CH\cdot OH]_3\cdot CO\cdot CH_2OH.}$$

So ist Traubenzucker in Fruchtzucker übergeführt worden, und es gelingt auf diese Weise ganz allgemein, eine Aldose in eine Ketose zu verwandeln, entsprechend dem Schema:

$$\text{Aldose} \xrightarrow[\text{hydrazin}]{\text{Phenyl-}} \text{Osazon} \xrightarrow[\text{tung}]{\text{Spal-}} \text{Oson} \xrightarrow[\text{tion}]{\text{Reduk-}} \text{Ketose.}$$

Die *Darstellung des Glucosazons* wurde bereits auf S. 457 beschrieben.

Zur **Überführung des Glucosazons in das Glucoson** wird folgendermaßen verfahren: Man übergießt sehr fein gepulvertes Glucosazon mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure, wobei es sich dunkelrot färbt und zum kleineren Teil mit der gleichen Farbe in Lösung geht; es verwandelt sich hierbei in sein Hydrochlorid, welches indessen schon durch Wasser wieder zersetzt wird. Erwärmt man nun das Gemisch rasch auf 40°, so erfolgt beim kräftigen Umschütteln klare Lösung. Dieselbe wird nur 1 Minute lang auf 40° gehalten und dann bis auf 25° abgekühlt; jetzt beginnt eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin, die die Spaltung des Osazons anzeigt. Zugleich schlägt die dunkelrote Färbung der Flüssigkeit in dunkelbraun um. In weiteren 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Aus der filtrierten Flüssigkeit kann nach Entfernung der Salzsäure das Glucoson als unlösliche Bleiverbindung abgeschieden werden. Es ist zwar nicht im reinen Zustand isoliert, aber durch verschiedene Reaktionen eingehend charakterisiert worden. Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure wird es völlig in Fruchtzucker übergeführt.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zuckerarten[1]. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Traubenzucker in Pyridin unter Ausschluß von Luftsauerstoff wird Schwefel vom Zuckermolekül aufgenommen und eine Verbindung gebildet, die mit ammoniakalischen Silberlösungen ein ganz ähnliches, in Alkohol unlösliches Silbersalz liefert wie die aus manchen schwefelhaltigen Glucosiden durch Spaltung darstellbare Thioglucose $C_6H_{11}O_5\cdot SH$[2]). Nur unterscheidet sich diese Silberverbindung in ihrer Zusammensetzung dadurch von der zuletzt genannten, daß sie im Verhältnis zu ihrem Silbergehalt nicht unbeträchtlich mehr Schwefel enthält, als sich für die Formel $C_6H_{11}O_5\cdot SAg$ berechnet. Der Schwefelgehalt ist um etwa ein Drittel höher, als dem Verhältnis von einem Atom Schwefel

[1]) W. Schneider, B. *49*, 1638 (1916); W. Schneider und Ottilie Stiehler, B. *52*, 2131 (1919); W. Schneider und Annemarie Beuther, B. *52*, 2135 (1919).

[2]) W. Schneider, D. Clibbens, G. Hüllweck und W. Steibelt, B. *47*, 1258; W. Schneider und F. Wrede, B. 2225 (1914).

auf ein Atom Silber entsprechen würde. Diese Erscheinung dürfte dahin zu deuten sein, daß die Reaktion nicht bei der Bildung der erwarteten Monothio-glucose stehen bleibt, sondern daß zum Teil, daneben eine Dithio-glucose von der Zusammensetzung $C_6H_{11}O_4S \cdot SH$ entsteht.

Außer dem Traubenzucker reagieren auch die anderen Monosaccharide in Pyridinlösung leicht mit Schwefelwasserstoff unter Schwefelaufnahme. Die d-Galaktose liefert hierbei unter anderem ein krystallinisches Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{12}H_{26}O_{10}S_3 + 3\,C_5H_5N$, das zwischen 139 und 142° schmilzt und sehr zersetzlich ist. Sie liefert ein beständiges Acetylderivat von der Formel $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_{12}O_{10}S_3$. Die ursprüngliche Verbindung $C_{12}H_{26}O_{10}S_3$ enthält danach zwölf acetylierbare Gruppen. unter Berücksichtigung dieser Tatsache läßt sich die elementare Zusammensetzung des krystallisierten Reaktionsproduktes aus d-Galaktose und Schwefelwasserstoff zu der folgenden Konstitutionsformel einer Trithio-digalaktose auflösen:

$$\begin{array}{l} CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot SH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; S \\ CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot SH \end{array}$$

Es ist anzunehmen, daß auch bei den anderen einfachen Zuckerarten mit Schwefelwasserstoff analoge Trithio-disaccharide gebildet werden. die bisher noch nicht isoliert werden konnten.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf d-Galaktose. 9 g d-Galaktose werden in 200 ccm über Bariumoxyd getrocknetem und darauf frisch destilliertem Pyridin gelöst. Die Lösung wird in einen Kolben, wie ihn die Zeichnung veranschaulicht, übergeführt und die Luft aus dem Kolben durch Einleiten von trocknem Kohlendioxyd zugleich durch die beiden Rohre a und b und unter gleichzeitigem Aufkochen der Pyridin-Zucker-Lösung verdrängt. Nach dem Erkalten der Lösung im Kohlensäurestrome wird durch das Rohr a nunmehr trocknes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, während zugleich durch das Rohr b weiter ein langsamer Strom von Kohlensäure durch die Lösung geführt und der Kolben mit Kochsalz-Eis-Kältemischung gekühlt wird. Das Einleiten der Gase wird während des ganzen ersten Tages fortgesetzt und schließlich die capillaren Enden der drei Rohre a, b und c zugeschmolzen. Der Kolben wird einen Tag lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt und am darauffolgenden 2., 4., 6., 8. und 10. Tage das Einleiten von Schwefelwasserstoff erneut. jedesmal während 6—8 Stunden und unter Kühlung mit Kochsalz-Eis-Kältemischung, ausgeführt. Während der Pausen bleibt der Kolben in abgeschmolzenem Zustand bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Am 2., spätestens am 4. Tage beginnt sich die Lösung infolge der Bildung eines feinen, krystallinischen Niederschlages zu trüben. Da der Niederschlag bei längerem Stehen in Zimmertemperatur sich merklich verringert, wird der Kolben während der letzten Tage in einem kalten Raume bei etwa 5—10° aufbewahrt. Durch das wiederholte Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff nimmt der Niederschlag zunächst jedesmal an Menge zu. Nachdem dies nicht mehr der Fall ist, wird der Versuch abgebrochen und der Kolbeninhalt am 11. Tage, nachdem er zuvor in Eis abgekühlt ist, durch das Ableitungsrohr c in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt und von dort auf einem vorher mit einem Tropfen Pyridin angefeuchteten Filterblatt abgenutscht. Der gesammelte

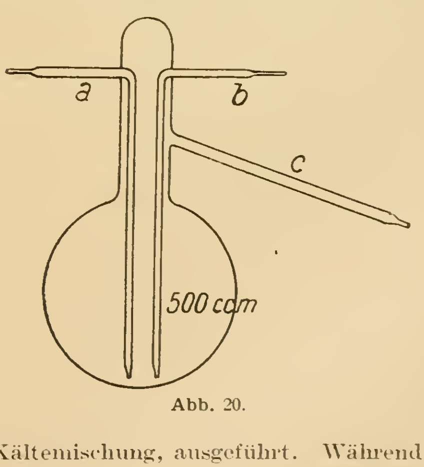


Abb. 20.

Niederschlag wird sofort zunächst mit an Schwefelwasserstoff gesättigtem Pyridin und dann mit Benzol gut gewaschen. Man erhält so die Trithio-di-d-galaktose mit Krystallpyridin von der Formel $C_{12}H_{26}O_{10}S_3 + 3\,C_5H_5N$. Die lufttrockene Substanz schmilzt zwischen 139 und 142°, löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser und wird bei längerem Kochen mit Wasser vollständig in Galaktose zurückverwandelt. Spielend leicht löst sie sich in verdünnten Säuren und Alkalien. Versetzt man eine kalte, pyridinhaltige, wäßrige Lösung der Verbindung mit Silbernitratlösung, so erfolgt sofort Bildung von Schwefelsilber. Mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man ein durch beigemengtes Schwefelsilber stark dunkel gefärbtes Silbersalz.

---

d-Glucosamin, Chitosamin $CH_2OH(CHOH)_3CHNH_2 \cdot CHO$ bietet deshalb besonderes Interesse, weil es ein Mittelding zwischen Traubenzucker und den α-Aminosäuren ist und mithin eine Brücke zwischen den Kohlenhydraten und Proteïnstoffen bildet. Es ist zuerst aus den Hummerschalen durch Kochen des in denselben vorkommenden Chitins mit Salzsäure von Ledderhose[1]) dargestellt worden. Es entsteht ferner bei der Spaltung von Eiweißkörpern und Mucinen durch Säuren[2]). Die Beziehungen des Glucosamins zum Traubenzucker werden unter anderem durch seine Verwandlung in Phenylglucosazon bewiesen.

Die Synthese des Glucosamins ist von E. Fischer[3]) und H. Leuchs durchgeführt worden: Sie erhielten aus d-Arabinose mit Ammoniak zunächst d-Arabinosimin und aus letzterem mit Cyanwasserstoff d-Glucosaminsäure, $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Diese kann unter Vermittlung des Lactons mit Natrimamalgam zu d-Glucosamin reduziert werden. Näheres hierüber s. S. 231 ff.

Diese Bildung des Glucosamins ist das Analogon zu der Entstehung von Zuckern aus den entsprechenden einbasischen Säuren und dürfte ebenso allgemeine Gültigkeit haben. Es dürften sich also auf diese Weise eine größere Zahl von Verbindungen gewinnen lassen, die ähnlich dem Glucosamin konstituiert sind.

Tabellarische Übersicht von Aldehyd- und Keton-Reagenzien.

(Die beigefügten Ziffern geben die Seitenzahlen an.)

Reagenz	Anwendung
Acetessigester + Alkali	→ Keton 383.
Aluminiumchlorid	zur Darstellung von Aldehyden 387; von Ketonen 394.
Ameisensaurer Kalk (vgl. **Barium- und Calciumsalze**)	Trocken erhitzt (zugleich mit fettsaurem Kalk) → Aldehyde 378.
Amidoguanidin $\begin{matrix} NH \cdot NH_2 \\ \vdots \\ NH_2 \cdot C : NH \end{matrix}$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 413.

[1]) Ledderhose. H. *2*, 213 (1878/79); *4*, 139 (1880).

[2]) Vgl. die Literaturangaben bei Kossel, B. *34*, 3241 (1901) und bei Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handb. d. physiolog.-chem. Analyse. 8. Aufl. (1909), S. 133.

[3]) E. Fischer und H. Leuchs, B. *36*, 24 (1903).

Reagenz	Anwendung
Ammoniak	Einwirkung auf Zucker 475.
Amylnitrit	zur Darstellung von Tetraketon 446.
Bariumsalze organischer Säuren	Trocken erhitzt → Ketone 378.
Benzhydrazid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 414.
as-Benzyl-phenylhydrazin	zur Erkennung von Zuckern 460.
p-Bromphenylhydrazin	zur Erkennung von Zuckern 460; von Glucuronsäure 460.
Blausäure *Darstellung 390.*	zur Darstellung von Aldehyden 387, 388, 392, 396 (Erkennung); von Ketonen 407, 408 (Erkennung); von Zuckern 468.
Borsäure	zur Darstellung von Aldehyden 397.
Brenzcatechin-Kohlensäure-hydrazid $C_6H_4(OH)-O \cdot CONH \cdot NH_2$ (1,2)	zur Erkennung von Aldehyden 415.
Calciumsalze organischer Säuren	Trocken erhitzt → Ketone 378.
Chloroform und Kalilauge auf Phenole	Darstellung von Aldehyden S. 387.
Chromsäure, chromsaure Salze + Säure	Oxydation von Alkohol → Aldehyd 378; Oxydation von ditertiären Alkoholen → 1.6 Diketonen 443.
Chromylchlorid	zur Darstellung von Aldehyden 386.
Diazobenzolsulfosäure	zur Erkennung von Aldehyd 403.
Diazomethan	+ Aldehyde → Keton 384.
Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2]_2$	zur Erkennung von cyclischen Ketonen 419.
Dithio-carbazinsäure-ester $RNH \cdot N \cdot C(SH) \cdot SH$	zur Erkennung von Aldehyden 415.
Eisenchlorid	Erkennung von Aldehyden 403.
Elektrolyse	von aromatischen Säuren → Aldehyde 397; von Acetalsäuren → Aldehyde 428.
Etardsche Reaktion	siehe Chromylchlorid 386.
Feders Reagenz	Erkennung von Aldehyd 403.
Fehlingsche Lösung *Darstellung* II. B 1. S. 48.	zur Erkennung von Zucker 403.
Fuchsin-schweflige Säure	Erkennung von Aldehyd 455.
Gärung	von Hexosen 463.
Hypochloritlösung	Einwirkung α-Aminosäuren → Aldehyde 385.
Hydroxylamin $H_2N(OH)$	zur Erkennung und Bestimmung von Aldehyden und Ketonen 456f.; von α-Diketonen 436; von β-Diketonen 439.

Reagenz	Anwendung
Kalkwasser	zur Darstellung von Zuckern 467.
Knallquecksilber	zur Darstellung von Aldehyden 393.
Kohlenoxyd	zur Darstellung von Aldehyden nach Gattermann 387.
Magnesiumverbindungen, organische	→ Aldehyde 382, 399; → Ketoxim 381; α-Diketone 439; → Ketene 452; Einwirkung auf Hexosen 469.
α-Methyl-phenylhydrazin	zur Erkennung von Ketosen 458f.; von Aldosen 459.
β-Naphthylhydrazin	zur Erkennung von Zuckern 461f.; von Vanillin 461.
Natrium (vgl. auch **Natriumamalgam**)	zur Darstellung von β-Diketonen 437.
Natriumäthylat	zur Darstellung von β-Diketonen 437.
Natriumalkyl	Erkennung von Ketonen 380, 407.
Natriumamalgam (vgl. auch **Natrium**)	zur Darstellung von Aldehyden 397; von Aminoaldehyden 399; von Aldosen 475.
Natriumamid	zur Darstellung von β-Diketonen 437.
Natriumbisulfit $NaHSO_3$	Erkennung von Aldehyden 404.
Nitrobenzhydrazide $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 414.
Nitrohydroxylaminsäure	zur Erkennung von Aldehyden 402.
Ozon	zur Darstellung von Aldehyden 400, 454.
Phenylhydrazin	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 409. zur Erkennung von α-Ketonen 410; zur Bestimmung der Carbonylgruppe (Carbonylzahl) 411; zur Erkennung von α-Diketonen 435; zur Erkennung von Zucker 456ff.
Paranitrophenyl-Hydrazin	zur Erkennung und Abscheidung von Aldehyden und Ketonen 411.
o-Phenylendiamin	zur Erkennung v. α-Diketonen 434; v. Tetraketon 446.
Resorcin	Erkennung von Aldehyd 403.
Salpetersäure	zur Darstellung von Glyoxal 428; von Glycerose 466.
Schwefelkohlenstoff + Ätzkali	zur Erkennung der Ketone 416.
Schwefelsäure, verdünnt	zur Darstellung von α-Diketonen 431.
Semicarbazid $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 412; von α-Diketonen 436; von β-Diketonen 439.
Silberlösung, ammoniakalische	zur Erkennung von Aldehyden 402; von Zuckern 455.
Thiosemicarbazid $NH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 412.
Zinkstaub	Reduktion aliphatischer Säuren → Keton 378.
Zinkoxyd	wie Zinkstaub, s. d.
Zinkalkyle	→ Ketone 379.

Lactone[1]

bearbeitet von

Erwin Ott in Münster i. W.

Mit 2 Abbildungen.

Einleitung.

Da bei den Oxysäuren in einem Molekül sowohl Carboxylgruppen als auch alkoholische Hydroxylgruppen enthalten sind, besteht bei ihnen die Möglichkeit einer Wasserabspaltung zwischen beiden unter Bildung cyclischer Ester. Erfolgt diese Wasserabspaltung zwischen Carboxyl- und Hydroxylgruppe desselben Moleküls, so daß sich das Molekulargewicht der Oxysäure dabei um mindestens 18 Einheiten verringert, so nennt man die entstehenden, inneren Ester Lactone. Erfolgt dagegen die Wasserabspaltung zwischen Carboxyl- und Hydroxylgruppen, die zwei verschiedenen Molekülen angehören, so daß also zwei Moleküle unter Wasserabspaltung zusammentreten, so unterscheidet man diesen Reaktionsverlauf von dem zuerst genannten als Lactidbildung. Die Lactidbildung ist schon im Jahre 1833 von Gay-Lussac und Pelouze[2]) bei der Milchsäure beobachtet worden und hat infolgedessen diesem allgemein für α-Oxysäuren charakteristischen Reaktionsverlauf den Namen gegeben. Die Lactonbildung hat dagegen mit der Milchsäure nichts zu tun, indem α-Oxysäuren zur Bildung von Lactonen nicht befähigt sind. Der ähnliche Name erinnert aber noch daran, daß man lange Zeit die Lactonbildung als einen der Lactidbildung bei der Milchsäure vollkommen analogen Vorgang betrachtet hat, bis im Jahre 1879 Bredt und Fittig[3]) ein einfaches Lacton der Fettreihe, das Isocaprolacton $C_6H_{10}O_2$ darstellen und an seiner Leichtflüchtigkeit und Indifferenz gegen Wasser und Sodalösung das ganz andersartige Verhalten der Lactone erkannten.

Daß die α-Oxysäuren keine monomolekularen inneren Ester zu bilden vermögen, entspricht dem Verhalten der einfachsten Dicarbonsäure, indem

[1]) Über die Lactone von Edv. Hjelt, Sammlung Ahrens, Bd. VIII, H. 3/4 (1903). Neuere Untersuchungen über Lactone (1907—1915) von E. Ott, ebenda, Bd. XXVI, H. 1 (1920).

[2]) Gay-Lussac und Pelouze, A. *7*, 43 (1833); Pelouze, A. *53*, 116 (1845).

[3]) J. Bredt und R. Fittig, A. *200*, 58 (1879).

auch der Dreiring des Oxalsäureanhydrids nicht existenzfähig zu sein scheint[1]), während bei den Glykolen die inneren Anhydride mit heterocyclischem Dreiring vom Typus des Äthylenoxyds und seiner Homologen nicht nur existenzfähig, sondern sogar relativ beständig sind. Dieser Unterschied weist darauf hin, daß die Carbonylgruppe der Lactone und Dicarbonsäureanhydride die Bildung eines heterocyclischen Ringes erschwert, was zweifellos in der Ablenkung der Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms bei der Bildung einer Carbonylgruppe seine Ursache hat. Im übrigen folgen alle drei Körperklassen genau der für carbocyclische Ringe aufgestellten Spannungsregel von A. Baeyer[2]), indem die Bildung der heterocyclischen 5- und 6-Ringe, wie die der carbocyclischen Ringsysteme am leichtesten erfolgt und zu den beständigsten Verbindungen führt, während die 7-Ringe, vor allem aber die 4-Ringe, sich schwieriger bilden und leichter wieder öffnen. Wie der Vergleich von Bernsteinsäure und Maleinsäure lehrt, erleichtert eine doppelte Bindung im Fünfringsystem die Anhydridbildung ganz im Gegensatz zu dem oben erwähnten Einfluß der Carbonyldoppelbindung, doch ist auch dieses Verhalten bei der Betrachtung eines Modells leicht verständlich, indem die doppelte Bindung die freie Beweglichkeit der beiden Äthylenkohlenstoffatome gerade in der Richtung, nach der ein Ringschluß erfolgen kann, nicht beengt. Ganz entsprechend nimmt auch die Beständigkeit des 5-Ringes in den γ-Lactonen durch eine Doppelbindung im Ring zu, was besonders genau bei den chlorierten γ-Lactonen verfolgt worden ist, indem ein dem Butyrolacton entsprechendes cyclisches Tautomeres des Succinylchlorids nicht existiert, während das allerdings auch nicht sehr beständige Maleinsäurechlorid nur in der Lactonform vorzukommen scheint[3]). Durch den Eintritt von Alkyl- und Arylgruppen sowie von Halogenatomen als Substituenten wird die Beständigkeit sowohl der β-, als auch der γ-Lactone sehr stark erhöht, dementsprechend auch die Bildungstendenz gesteigert[4]). Bei den δ-Lactonen scheinen gewisse Einschränkungen dieser Regel auf Grund neuerer Arbeiten von H. Meerwein[5]) erforderlich zu sein.

Abgesehen von dem gelegentlichen Vorkommen des Lactonringsystems in Naturprodukten, wofür das Kantharidin, Santonin, Kumarin und das Mekonin Beispiele sind, begegnet man Lactonen öfters bei der Untersuchung und beim Abbau von Naturprodukten (Valero-, Capro- und Angelicalactone, Lactone der Saccharinsäuren), wobei sehr häufig die Lactonbildung die Erkennung der Konstitution der Abbauprodukte sowie ihre Isolierung und Reinigung erleichtert. Endlich sind die Lactone auch Zwischenprodukte und Ausgangsmaterialien bei präparativen Arbeiten geworden. Es sollen daher im folgenden die Methoden zur Gewinnung der Lactone und zur Bestimmung ihrer Konstitution beschrieben werden, andererseits diejenigen präparativen Verfahren zusammengestellt werden, bei denen die Lactone als Zwischenprodukte oder Ausgangs-

[1]) H. Staudinger, B. *41*, 3561 (1908). Vgl. a. J. Houben und H. Kauffmann, B. *46*, 4001 (1913). [2]) A. v. Baeyer, B. *18*, 2277 (1885).

[3]) E. Ott, A. *392*, 272, 273 (1912).

[4]) Auwers, Viktor Meyer, B. *23*, 101 (1890); Hjelt, B. *26*, 1923 (1893); Manasse, Rupe, B. *27*, 1822 (1894); Auwers, B. *31*, 2112 (1898); E. Ott, Neuere Untersuchungen über Lactone, Sammlung Ahrens, Bd. XXVI, H. 1, S. 9, 23 (1920); E. Ott, A. *392*, 255 (1912); A. *401*, 161 (1913).

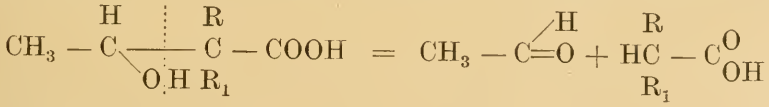
[5]) H. Meerwein, J. pr. [2], *97*, 225 (1919); B. *53*, 1829 (1920).

materialien Verwendung finden können, wobei auch die Anhydride von Dicarbonsäuren mit herangezogen werden sollen in den Fällen, bei denen ihr Verhalten ein entsprechendes oder analoges ist.

I. Bildungsweisen und Darstellungsmethoden der Lactone.

A. β-Lactone.

Eine direkte Bildungsweise der β-Lactone aus den β-Oxysäuren ist im Gegensatz zu der leichten direkten Lactonbildung der γ- und δ-Oxysäuren niemals beobachtet worden. Vielmehr spalten β-Oxysäuren beim Erhitzen oder beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln Wasser ab unter Bildung von Δα,β-Säuren, welches Verhalten als bequemes Mittel zur Feststellung der Konstitution und zur Unterscheidung der α-, β-, γ- und δ-Oxysäuren voneinander Verwendung finden kann, indem die α-Oxysäuren Lactide, die β-Oxysäuren ungesättigte Säuren, die γ- und δ-Oxysäuren dagegen Lactone liefern. Diesem Verhalten der β-Oxysäuren läßt sich das der Malonsäure zur Seite stellen, die bei der Wasserentziehung nicht in das Malonsäureanhydrid, sondern in die ungesättigte Verbindung, das Kohlensuboxyd, übergeht[1]). Wird dagegen der Malonsäure diese Art der Wasserabspaltung unmöglich gemacht, so konnte, bei der Dimethylmalonsäure, ein den γ-Lactonen vergleichbares Verhalten, direkte Bildung des, wenn auch vermutlich polymeren, Dimethylmalonsäureanhydrides, erreicht werden[2]), wobei die eingeführten Alkylgruppen den Ringschluß erleichtern. Im Gegensatz dazu zeigen die αα'-dialkylierten β-Oxysäuren, bei denen also eine Wasserabspaltung unter Bildung der sonst entstehenden Δα,β-Säuren unmöglich gemacht ist, ein ganz anderes Verhalten. Wie von J. Wislicenus und seinen Mitarbeitern Saur[3]), Schnapp[4]) und Jones[5]) festgestellt worden ist, zersetzen sich in dieser Weise in αα'-Stellung disubstituierte β-Oxysäuren beim Erhitzen nicht unter β-Lactonbildung, sondern es findet ein Zerreißen der Kohlenstoffkette ohne Wasserabspaltung statt, wobei im Sinne der folgenden Gleichung ein Zerfall in Aldehyde und Fettsäuren eintritt:



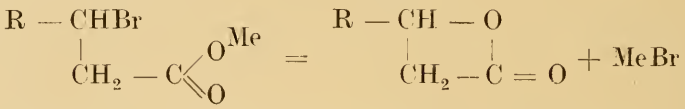
Man könnte dabei die Bildung von β-Lactonen als Zwischenprodukt annehmen, wenn diese sich pyrogen in Aldehyd und Dialkylketene spalteten[6]) und letztere das bei der β-Lactonbildung gebildete Wasser unter Bildung der Dialkyl-essigsäure addierten. Eine Nachprüfung unter Darstellung des β-Lactons der αα'-Dimethyl-β-oxybuttersäure auf Umwegen hat aber ergeben, daß dieses Lacton sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Trimethyl-äthylen zersetzt[7]), so daß also bei der oben angegebe-

[1]) O. Diels und Meyerheim, B. *40*, 355 (1907).
[2]) E. Ott, A. *401*, 163 (1913).
[3]) Saur, A. *188*, 266 (1877). [4]) Schnapp, A. *201*, 65 (1880).
[5]) Jones, A. *226*, 288 (1884); ferner Blaise, Marcilly, Bl. [3]. *31*, 312 (1904). [6]) Über derartige „Carbonylspaltungen" bei β-Lactonen vgl. S. 482. ferner E. Ott, A. *401*, 159 (1913).
[7]) H. Salkowski jun., Dissertation, Münster 1920.

nen, von Wislicenus festgestellten, Zersetzung eine β-Lactonbildung nicht als Zwischenphase angenommen werden darf.

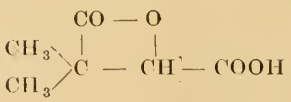
a) Darstellung von β-Lactonen aus β-Halogenfettsäuren.

Da also eine direkte Lactonbildung aus den β-Oxysäuren sich in keinem Fall als durchführbar erwiesen hat, ist man zur Darstellung der β-Lactone auf andere Ausgangsmaterialien angewiesen. Die allgemeinste Methode geht von den β-Brom-fettsäuren oder -fett-aromatischen Säuren aus, die durch Addition von konzentrierter wäßriger Bromwasserstoffsäure an die Δα,β-Säuren oder durch Einwirkung von verflüssigtem Bromwasserstoff im Einschlußrohr auf die β-Oxysäuren[1]) dargestellt werden können. Aus den in β-Stellung bromierten Säuren erhält man die β-Lactone durch Behandeln mit Natriumcarbonat oder Silberoxyd in wäßriger Lösung, wobei als erste Reaktionsphase die Bildung der Salze anzunehmen ist, die unter Abspaltung von Metallbromid weiter reagieren:



Auf diesem Wege hat zuerst Einhorn[2]) das β-Lacton der o-Nitro-β-oxy-Phenylpropionsäure als ersten Vertreter der Körperklasse dargestellt, indem er die entsprechende β-bromierte Säure in der Kälte mit Natriumcarbonatlösung behandelte, später stellten Baeyer und Villiger[3]) unter Anwendung von Silberoxyd auf die unsymmetrische Dimethylbrombernsteinsäure eine β-Lactonsäure, das β-Lacton der *as.* Dimethyläpfelsäure als erstes β-Lacton der Fettreihe dar, und in neuester Zeit gelang B. Holmberg[4]) die Darstellung des β-Lactons der Äpfelsäure, also der einfachsten β-Lactonsäure durch Einwirkung von Silberoxyd auf Jodbernsteinsäure. Endlich ist in den letzten Jahren die ursprüngliche Methode Einhorns unter Anwendung von Natriumcarbonat auch in die Fettsäurereihe von Hjalmar Johansson[5]) übertragen worden und hat zur Gewinnung der einfachsten β-Lactone, der β-Oxy-propionsäure und der n- und iso-β-Oxy-buttersäuren, sowie deren α-Alkylderivaten geführt. Da die Einwirkung von Silberoxyd auf die β-Bromfettsäuren gerade bei der Gewinnung der einfachsten β-Lactone nach Johansson nicht zum Ziel führt, während sie bei der *as.* Dimethylbrombernsteinsäure, der Trimethyl-brombernsteinsäure und der Jodbernsteinsäure gute Ausbeuten liefert, mögen beide Methoden durch Wiedergabe der Vorschriften erläutert werden:

Darstellung des β-Lactons der *as.* Dimethyläpfelsäure[6]).



[1]) H. Salkowski jun., Dissertation, Münster 1920.

[2]) A. Einhorn, B. *16*, 2208, 3001 (1883); *17*, 595, 2015 (1884); *23*, 2876 (1890).

[3]) A. Baeyer und V. Villiger, B. *30*, 1954 (1897); vgl. auch Fichter und Hirsch, B. *33*, 3270 (1900), und G. Komppa, B. *35*, 534 (1902).

[4]) B. Holmberg, Svensk kemisk Tidskrift *30*, 190 (1918).

[5]) H. Johansson, Dissertation, Lund 1916 und B. *48*, 1262 (1918); B. *55*, 617 (1922).

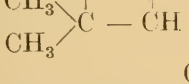
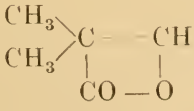
[6]) A. Baeyer und Victor Villiger, B. *30*, 1954 (1897).

Da die rohe, durch Bromierung der *as.* Dimethylbernsteinsäure nach Volhard erhaltene Monobromsäure vom Schmp. 167° sich nicht von einer gewissen Menge höher bromierter Säure befreien läßt, aber beim Behandeln mit Silberoxyd die leicht rein zu erhaltende β-Lactonsäure in guter Ausbeute liefert, geht man vom Rohprodukt aus. Die Krystallmasse wird mit 10 Teilen kaltem Wasser behandelt, wobei eine geringe Menge einer wahrscheinlich höher bromierten Säure ungelöst bleibt. Das Filtrat wird unter Eiskühlung portionsweise mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, bis die Lösung neutral reagiert. Die Einwirkung ist eine momentane und die Flüssigkeit wird bromfrei sowie der Neutralisationspunkt erreicht wird. Die Flüssigkeit wird darauf mit so viel Salzsäure versetzt, daß noch etwas Silber gelöst bleibt, vom Brom- und Chlorsilber abfiltriert, mit Ammonsulfat gesättigt und schließlich mit Äther extrahiert. Nach dem Einengen (ohne Trocknen) scheidet sich das mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisierende β-Lacton in großen Krystallen ab, das durch Abpressen von Mutterlauge befreit, zur völligen Reinigung in Äther aufgenommen und mit Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzt wurden. Das langsam in großen Krystallen auskrystallisierende Lacton, das lufttrocken 1 Mol. Wasser zurückhält, kann im Vakuum bei 45° ohne zu schmelzen wasserfrei erhalten werden. Es schmilzt im wasserhaltigen Zustand bei 54—55°, wasserfrei bei 45—47°.

Darstellung von α-Methyl-β-butyrolacton[1]) $CH_3-CH-CH-CH_3$. 25 g α-Methyl-β-brom-buttersäure werden in 15 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Turbinieren mit 19,8 g krystallisierter Soda in 20 ccm Wasser neutralisiert. Als die Säure gelöst war, wurden 40 ccm Chloroform zugesetzt und die Mischung während 4 Stunden bei ca. 30° turbiniert. Das Chloroform wurde zweimal (nach ca. 50 und 80 Minuten) erneuert. Als die Flüssigkeit während der Reaktion schwach sauer wurde, neutralisierte man sie mit kleinen Sodakrystallen (im ganzen 0,7 g). Die Chloroformextrakte wurden durch trocknes Papier filtriert und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand im Vakuum destilliert: $Sdp._{11}$ 56—57°. Ausbeute 4 g entsprechend 29% der Säure (36% d. Th.). Das schwach sauer reagierende Lacton kann durch Lösen in der fünffachen Chloroformmenge und 2 Min. langes Schütteln mit einigen ccm Sodalösung, Trocknen mit Chlorcalcium und Rektifizieren vollkommen neutral reagierend erhalten werden. $Sdp._{21}$ 67—67,5°.

In gleicher Weise sind von Johansson die β-Lactone der β-Oxypropion-, butter-, isobutter- und α-Äthylbuttersäure, von H. Salkowski jun. außer diesen (erst später von Johannson beschriebenen) genannten Lactonen der β-Oxy-buttersäure und ihrer α-Methyl- und Äthylderivate auch das β-Lacton der αα'-Dimethyl-β-Oxy-buttersäure dargestellt worden (Dissertation, Münster 1920).

b) Darstellung von β-Lactonen durch Kondensationsreaktionen.

Außer der unter a) beschriebenen, am allgemeinsten anwendbaren Methode sind einzelne β-Lactone nach speziellen Bildungsweisen erhalten worden. So erhielt Meldrum[2]) das β-Lacton der β-Oxy-isopropyl-malonsäure  , das dem oben erwähnten β-Lacton der as. Dimethyläpfelsäure  von Baeyer und Villiger isomer ist, durch Kondensation von Malonsäure mit Aceton bei Gegenwart

[1]) Hjalmar Johansson und Sidney M. Hagmann. B. *55*, 655 (1922).
[2]) J. Meldrum, Soc. *93*, 601 (1908).

von Essigsäureanhydrid. Von E. Ott, der den mutmaßlichen Reaktionsverlauf bei dieser eigenartigen Kondensation aufklären konnte, wurde das Verfahren durch Zerlegung in zwei Phasen zuverlässiger gestaltet[1]) und die Ausbeute auf den etwa doppelten Betrag erhöht:

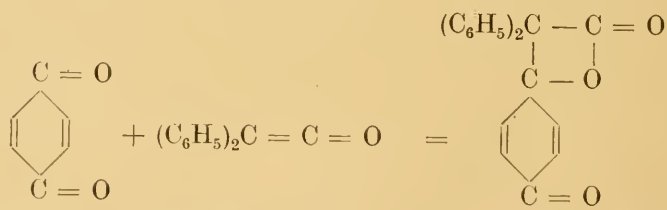
Darstellung des β-Lactons der β-Oxy-isopropyl-malonsäure $\begin{matrix} & O - CO \\ CH_3 \diagdown & | \quad\quad | \\ & C - CH - COOH. \\ CH_3 \diagup & \end{matrix}$

Fein zerriebene Malonsäure wird in der vierfachen Gewichtsmenge käuflichen Essigsäureanhydrids suspendiert. Auf Zusatz einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure (höchstens 0,4 % des angewandten Essigsäureanhydrids) tritt beim Umschütteln nach kurzer Zeit völlige Lösung ein, wobei sich die Flüssigkeit von selbst stark abkühlt. Nach 12stündigem Stehen wird die gebildete Essigsäure und das überschüssige Anhydrid im Vakuum von 1—2 mm bei 30° bis höchstens 40° Badtemperatur abdestilliert und das zurückbleibende dickflüssige, äußerst hygroskopische Öl (Malonessigsäureanhydrid), mit der berechneten Menge (1 Mol.) ganz reinen Acetons versetzt.

Nach ein- bis mehrtägigem Stehen erstarrt alles zu einer Krystallmasse, die abgepreßt und aus warmem Benzol umkrystallisiert wird. Man erhält so die reine Lactonsäure vom umscharfen Zersetzungspunkt 92—98° in einer Ausbeute bis zu 87 % d. Th., berechnet auf die angewandte Malonsäure. Durch Anwendung von Monomethylmalonsäure erhält man in ganz analoger Weise das α-Methylderivat der β-Lactonsäure vom Zersetzungspunkt 110—113°.

Das Natriumsalz der β-Oxy-isopropylmalon-β-lactonsäure kann in wäßriger Lösung ohne Aufspaltung des β-Lactonringes bromiert werden, wobei sich die α-bromsubstituierte β-Lactonsäure abscheidet. Die Silbersalze aller β-Lactonsäuren, auch der von Baeyer und Villiger zuerst beschriebenen, können durch Schütteln mit Jodmethyl in Benzollösung in die Methylester verwandelt werden, während andere Veresterungsmethoden nicht zum Ziel führen, sondern in der Regel den β-Lactonring aufspalten.

Die zuletzt beschriebene Klasse von β-Lactonen zersetzt sich bei der pyrogenen Spaltung unter Bildung von Ketenen. Umgekehrt addieren sich manche Keto-ketene an ungesättigte Carbonylverbindungen, wobei zuweilen β-Lactone als einfache Anlagerungsprodukte isoliert werden können[2]). So konnte aus Diphenylketen und Benzochinon ein β-Lacton, das 4-Diphenylcarboxy-methyl-chinol, bei vorsichtigem Arbeiten in verdünnter Lösung in der Kälte und unter Anwendung eines Chinonüberschusses, in reinem Zustand (farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 140—143°) isoliert werden:



In allen bisher untersuchten Fällen erwiesen sich die so dargestellten, durch Phenylgruppen substituierten, β-Lactone als so leicht zersetzlich, daß mit Ausnahme des genannten Beispiels ihre Isolierung nicht möglich war. Es wurden vielmehr nur ihre durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstehenden Zersetzungsprodukte erhalten. Da diese auf anderen Wegen häufig nur schwierig darstellbar sind, stellen die β-Lactone in diesen Fällen also Zwischen-

[1]) E. Ott, A. *401*, 165 (1913).
[2]) H. Staudinger, B. *41*, 1355, 1493 (1908).

produkte von wesentlicher präparativer Bedeutung dar. Es sollen daher in dem Abschnitt über die präparativen Anwendungen der Lactone auch solche Beispiele mit Aufnahme finden, bei denen die β-Lactone wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht als solche isoliert werden konnten, trotzdem ihre intermediäre Bildung dabei als sicher angenommen werden kann. Im Gegensatz zum Verhalten des Diphenylketens sind bisher β-Lactone als Anlagerungsprodukte bei Dialkylketenen nicht erhalten worden.

c) Darstellung von Anhydriden dialkylierter Malonsäuren.

Von der Malonsäure selbst und ihren Monoalkylderivaten konnten keine Anhydride, außer gemischten Anhydriden mit Fettsäuren dargestellt werden. Dagegen sind von den Dialkylmalonsäuren Anhydride erhalten worden, die in ihrem chemischen Verhalten Ähnlichkeit mit den β-Lactonen zeigen, indem sie sich unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzen und dabei Dialkylketene liefern. Ihre Darstellung ist eine so einfache und mit guten Ausbeuten durchführbare, daß ihre Spaltung der geeignetste Weg zur präparativen Gewinnung des Dimethyl- und Diäthyl-ketens in reinem Zustand ist. Es sollen daher im Anschluß an die Darstellungsmethoden der β-Lactone auch die Vorschriften zur präparativen Herstellung der beiden Anhydride mit aufgenommen werden.

Das *Dimethylmalonsäureanhydrid* kann zwar auch aus dem Dimethylmalonsäure-halbchlorid[1]) oder aus dem Dichlorid der Säure nach derselben Methode gewonnen werden, die für das Diäthylmalonsäureanhydrid als einzige brauchbar ist (vgl. die nachfolgende Vorschrift), weitaus am einfachsten ist jedoch die folgende Arbeitsweise[2]), die zugleich im Gegensatz zu den anderen eine fast ohne jeden Verlust durchführbare Umwandlung der Dimethylmalonsäure in ihr Anhydrid ermöglicht:

Darstellung von Dimethylmalonsäure-anhydrid. Fein zerriebene Dimethylmalonsäure wird in der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge käuflichen Essigsäureanhydrids suspendiert, mit etwa 0,4% der angewandten Gewichtsmenge des Anhydrids an konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach 12stündigem Stehen der erhaltenen Lösung im Vakuum von 1—2 mm bei 30—40° eingedunstet. Das zurückbleibende ölige Dimethylmalon-essigsäure-anhydrid wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 40° im Vakuum von 1—2 mm allmählich breiig und schließlich fest, indem der Acetylrest als Essigsäure fortgeht. Das erhaltene rohe Anhydrid wird nochmals in der gleichen Weise mit Essigsäureanhydrid behandelt (wobei die Hälfte der zuerst angewandten Menge ohne neuen Schwefelsäurezusatz genügt) und nach dem Wiederabdunsten einen Tag lang auf 40 bis schließlich 60° (bei 1—2 mm Druck) erwärmt. Der feste Rückstand wird mehrfach mit absolutem Alkohol und dann mit trocknem Äther ausgewaschen und bei 40—60° (1—2 mm) längere Zeit getrocknet. Es hinterbleibt ein sich gegen 140° zersetzendes Dimethyl-malonsäure-anhydrid in einer Ausbeute von 96% des theoretisch möglichen.

Zur Gewinnung des dem Dimethylmalonsäureanhydrids entsprechenden festen, amorphen Diäthylmalonsäureanhydrids haben Einhorn[3]) und v. Diesbach[4]) die folgende, vom Dichlorid der Säure ausgehende Vorschrift gegeben, wobei der Umweg über das Dichlorid ziemlich verlustreich ist, da

[1]) H. Staudinger und E. Ott, B. *41*, 2208 (1908).
[2]) E. Ott, A. *401*, 176 (1913).
[3]) A. Einhorn, B. *39*, 1222 (1906); A. *359*, 159 (1908).
[4]) H. v. Diesbach, Dissertation, München 1907, S. 67. Vgl. auch H. Staudinger, J. Maier, A. *401*, 296 (1913).

die Ausbeuten bei der Dichloriddarstellung sehr zu wünschen übrig lassen (60% d. Th.). —

Darstellung von Diäthylmalonsäure-anhydrid[1]. Zu einer Lösung von 8 g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser werden 3 g Pyridin hinzugegossen, die Lösung mit Eiswasser auf 6—8° gehalten und unter Umrühren mit der Turbine 10 g Diäthyl-malonyldichlorid im Laufe ½ Stunde hinzugetropft. Die Anwesenheit von Soda erlaubt viel weniger Pyridin anzuwenden, als notwendig wäre, um die ganze Salzsäure zu binden. Das Pyridin wird fortwährend regeneriert und wirkt von neuem ein. Es scheidet sich während der Operation ein schwach rosa gefärbter Körper in Körnchen aus; man zerdrückt sie mit einem Spatel und rührt noch einige Zeit um. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird in einer Reibschale mehrmals mit Natriumcarbonatlösung, Wasser, sehr verdünnter Salzsäure und wieder Wasser behandelt, stark abgesaugt, ganz kurz auf Ton abgepeßt und sofort im Hochvakuumexsiccator über dauernd gewechseltem Phosphorpentoxyd getrocknet[2]). Schnelles Arbeiten ist vom letzten Behandeln mit Sodalösung ab unbedingt erforderlich, sonst enthält das Anhydrid zunehmende Mengen von freier Säure, die bei der Verwendung zur Darstellung von Diäthylketen eine entsprechende Menge des Ketens in Diäthylessigsäure-anhydrid verwandelt.

B. γ-Lactone.

a) Bildung aus γ-Oxysäuren.

Es wurde schon eingangs erwähnt, daß sich der 5-Ring der γ-Lactone, wie sich aus räumlicher Betrachtung ergibt, fast spannungslos schließt. Die sehr zahlreichen Bildungsweisen und die große Beständigkeit aller γ-Lactone bestätigen unsere Vorstellungen von der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül und von den in den Richtungen der Tetraederachsen wirkenden Valenzkräften des Kohlenstoffatoms aufs beste. Ganz im Gegensatz zu allen anderen Veresterungen erfolgt die γ-Lactonbildung auch in verdünnten wäßrigen Lösungen der γ-Oxysäuren unter Einstellung von Gleichgewichten, die fast völlig auf der Seite der Lactone und in den ungünstigsten Fällen nur zu etwa 20% auf seiten der Oxysäure liegen, so z. B. in einer siedenden 1%igen wäßrigen Lösung von Butyrolacton. Solche chemisch-dynamische Untersuchungen über die Gleichgewichtslagen und die Geschwindigkeit der Lactonbildung sind von P. Henry[3]) und von E. Hjelt[4]), neuerdings von Johansson und Sebelius[5]) und von A. Kailan[6]) ausgeführt worden. Es hat sich daraus der schon erwähnte, den Ringschluß begünstigende Einfluß der Einführung von Alkylgruppen ergeben, ferner zeigte sich, daß die Anwesenheit von Wasserstoffionen die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ähnlich wie bei der Veresterung sehr stark erhöht. Durch äquivalente Mengen von Ätzalkalien werden die γ-Lactone schnell, durch kohlensaure Alkalien nur langsam, in die Salze der Oxysäuren überführt. Zur Trennung der γ-Oxysäuren von anderen Säuren kann man sie daher durch kurzes Kochen mit Mineralsäuren in die Lactone verwandeln, diese in Äther aufnehmen und der

---

[1]) H. v. Diesbach, Dissertation, München 1907. S. 67. Vgl. auch H. Staudinger, J. Maier, A. *401*, 296 (1913).

[2]) H. Staudinger und E. Ott, B. *41*, 2216, 3829 (1908).

[3]) P. Henry, Z. ph. C. *10*, 96 (1892).

[4]) E. Hjelt, Über die Lactone, Ahrenssche Sammlung, Bd. *8*, 142 (1903).

[5]) H. Johansson und Sebelius, B. *51*, 480 (1917).

[6]) A. Kailan, Z. ph. C. *94*, 111 (1920); *101*, 63 (1921).

ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung etwa mit in den Äther gegangene organische Säuren herausnehmen.

b) Bildung von γ-Lactonen aus ungesättigten Säuren.

Zu den zuerst beobachteten Bildungsweisen und Darstellungsmethoden der γ-Lactone gehört ihre Entstehung aus ungesättigten Fettsäuren. $\Delta\beta,\gamma$- oder $\Delta\gamma,\delta$-Säuren gehen häufig schon durch Destillation in die ihnen isomeren γ-Lactone über, wie die Brenzterebinsäure in Isocaprolacton[1]):

$$(CH_3)_2C = CH - CH_2 - COOH \rightarrow (CH_3)_2C(O)-CH_2-CH_2-CO$$

oder die o-Zimtcarbonsäure, welche bei ihrem Schmelzpunkt in die isomere Phthalidessigsäure übergeht[2]):

$$C_6H_4(CH=CH-COOH)(COOH) \rightarrow C_6H_4(CH-CH_2-COOH)(O)(CO)$$

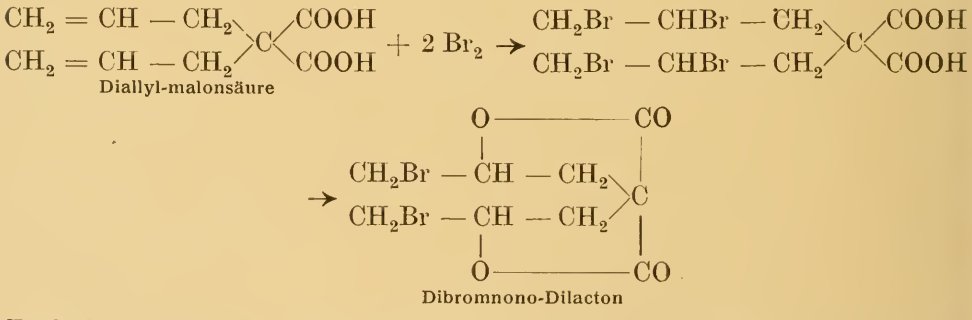
Allgemeiner und vollständiger erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure[3]), wobei eine Anlagerung und Wiederabspaltung des Reagenzes angenommen werden kann, am allgemeinsten durch längeres Erwärmen mit 50—100%iger Schwefelsäure. Der Satz von Fittig[4]), daß diese Reaktion zur Unterscheidung der $\Delta\beta,\gamma$- von den $\Delta\alpha,\beta$-Säuren dienen könne, ist schon an anderer Stelle dieses Handbuches (Bd. *2*, S. 753—754 [2. Aufl., 1922]) auf das richtige Maß zurückgeführt worden, da zahlreiche Ausnahmen solche Schlüsse als sehr unsicher erscheinen lassen müssen. Denn wie dort bereits an zwei Beispielen ausgeführt worden ist, werden einerseits manche fette $\Delta\beta,\gamma$-Säuren, wie die Vinylessigsäure[5]), durch Schwefelsäure nicht in γ-Lactone, sondern in $\Delta\alpha,\beta$-Säuren umgelagert (Crotonsäure), andererseits aber gehen auch solche $\Delta\alpha,\beta$-Säuren die am α- oder β-Kohlenstoffatom Alkyle enthalten, in γ-Lactone über, indem sich zunächst wohl die Doppelbindung von α,β nach β,γ verschiebt. Es kommt hierbei zweifellos die Begünstigung des Lactonringschlusses durch Alkylierung der ringbildenden Kohlenstoffatome zum Ausdruck. Die große Tendenz zum γ-Lactonringschluß bewirkt endlich auch das Umgekehrte, das Heranrücken der Doppelbindung aus größerem Abstand von der Carboxylgruppe an die zur γ-Lactonisomerisierung geeignete Stelle, indem eine Reihe ungesättigter Säuren, welche wie die Ölsäure, die Undecylensäure und die Erucasäure die doppelte Bindung in weitem Abstand (9 · 10, 10 · 11, 13 · 14) von der Carboxylgruppe tragen, beim mehrstündigen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in erheblicher Ausbeute γ-Lactone liefern[6]). Die Tatsache der γ-Lactonbildung beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure ist demnach eine ebenso unsichere Methode zur Bestimmung

---

[1]) Geißler und Fittig, A. *208*, 4, 37 (1881).
[2]) Gabriel und Michael, B. *10*, 2203 (1877).
[3]) Fittig und Bredt, A. *200*, 58, 259 (1880).
[4]) R. Fittig, A. *283*, 51 (1894).
[5]) Fichter und Sonneborn, B. *35*, 940 (1902).
[6]) Shukow und Schestakow, C. 1908, II, 1414.

der Lage der Doppelbindung im Molekül der Fettsäure, wie die Sprengung der Kohlenstoffkette bei der Alkalischmelze, wobei die Doppelbindung vor der Zerreißung unter der Einwirkung des schmelzenden Alkalis zunächst bis in die α,β-Stellung zur Carboxylgruppe wandert. Während aber die Sprengung der Doppelbindung durch Kaliumpermanganat als Methode der Konstitutionsermittlung brauchbar ist, kann bei der γ-Lactonbildung die vorsichtige Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung zum Nachweis der Konstitution nicht so allgemeine Verwendung finden, indem beim Kochen der wäßrigen Lösung der entstandenen Dioxysäure mit einer Spur Mineralsäure nicht immer Lactonbildung eintritt, wenn die Doppelbindung in β,γ oder γ,δ-Stellung zur Carboxylgruppe stand, wie die Oxydation der Glutaconsäure zur α,β-Dioxyglutarsäure ($COOH - CH(OH) - CH(OH) - CH_2 - COOH$) lehrt, die gar keine Neigung zur Lactonbildung zeigt, obwohl die eine Carboxylgruppe in γ-Stellung zu einem der Hydroxyle steht[1]). Die Ursache liegt hier in der räumlichen Konfiguration der α-ständigen Hydroxylgruppe begründet. In der Mehrzahl der Fälle erfolgt dagegen die zu erwartende γ-Lactonbildung aus den β,γ oder γ,δ-Dioxysäuren sehr leicht, wie die Beispiele der Allylessigsäure[2]), Hydrosorbinsäure[3]), Hydrocinnamenylacrylsäure[4]) und der Itaconsäure[5]) beweisen, deren Oxydation mit Kaliumpermanganat zum Oxyvalero-, Oxycapro-, Phenyloxyvalero-lacton, sowie zur Oxyparaconsäure geführt hat.

Wie Bromwasserstoff, Schwefelsäure und Kaliumpermanganat $\Delta\beta,\gamma$- oder $\Delta\gamma,\delta$-Säuren in die γ-Lactone überführen, so kann das endlich auch durch Bromaddition geschehen, wobei bromsubstinierte γ-Lactone gebildet werden, wofür die Phenylallylessigsäure[6]) und die Diallylmalonsäure[7]) als Beispiele dienen können. Im letzteren Fall entsteht ein dibromsubstituiertes Dilacton:



Diallyl-malonsäure

Dibromnono-Dilacton

Einfach ungesättigte Dicarbonsäuren geeigneter Konstitution können über ihre Dibromide in halogenfreie Dilactone überführt werden, wofür das Beispiel der Aticonsäuren[8]) angeführt werden kann:

[1]) Kiliani, B. *18*, 2517 (1885); Kiliani und Löffler, B. *38*, 3624 (1905); B. *38*, 4042 (1905).

[2]) Urban, A. *268*, 32 (1892). [3]) Hillert, A. *268*, 38 (1892).

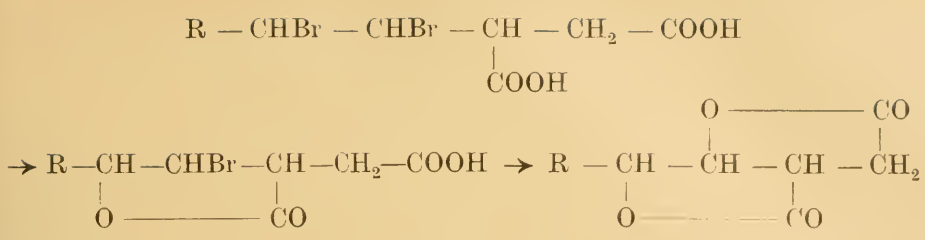
[4]) Mayer, A. *268*, 50 (1892).

[5]) Fittig, A. *305*, 41 (1899).

[6]) W. Wislicenus und Goldstein, B. *29*, 2601 (1896).

[7]) Hjelt, A. *216*, 61 (1883).

[8]) R. Fittig, A. *304*, 133 (1899).

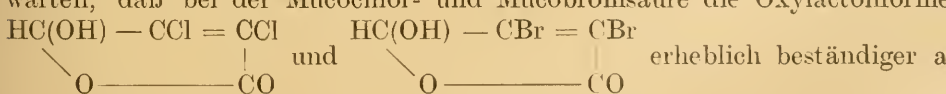


Vgl. hierzu auch unter f) die Darstellung der Paraconsäuren.

c) Darstellung von γ-Lactonen, aus γ-Aldehyd- oder Ketonsäuren.

Es ist mehrfach die Ansicht geäußert worden, die γ-Aldehyd- und -Ketonsäuren seien gar keine Carbonsäuren, sondern es komme ihnen die Konstitution der tautomeren γ-Oxy-lactone zu[1]). In dieser Form geht diese Annahme vermutlich ebenso über das Ziel hinaus, wie die zur gleichen Zeit zuerst aufgetauchte Vermutung, daß die Dichloride der Bernsteinsäure und der Phthalsäure als Dichlor-γ-lactone aufzufassen seien. Vielmehr ist bei beiden Fällen die tatsächliche Konstitution von Fall zu Fall verschieden und stark von der Substitution beeinflußt. So spricht bei der einfachsten γ-Ketonsäure, der Lävulinsäure, das elektrische Leitvermögen zugunsten der Ketonformel $CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$ und gegen die γ-Oxylactonformel $CH_3 - C(OH) - CH_2 - CH_2$, auch sind die Reaktionen der

Ketongruppe (Oxim-Phenylhydrazon-Cyanhydrinbildung) in keiner Weise maskiert, was allerdings bei tautomer reagierenden Substanzen gar nichts beweist. Denn der Maleinaldehydsäure, die ebenfalls leicht ein p-Nitrophenylhydrazon bildet[2]), kommt nach den neuesten Untersuchungen von K. v. Auwers und H. Wissebach[2]) im wesentlichen die Formel eines Oxylactons zu, und zwar auf Grund ihrer spektrochemischen Konstanten, deren Bestimmung zu denjenigen Methoden gehört, die sich als zuverlässig bei der Konstitutionsermittlung in solchen Tautomeriefällen erwiesen haben. Im Gegensatz zur Maleinaldehydsäure zeigt die Succinaldehydsäure einen viel ausgesprocheneren Aldehydcharakter, z. B. oxydiert sie sich leicht an der Luft zu Bernsteinsäure und geht leicht in eine dimere Form über. Dagegen zeigen die symmetrischen Trialkylsuccinaldehydsäuren[3]) im freien Zustand keine Aldehydeigenschaften mehr (z. B. entfärben sie fuchsinschweflige Säure nicht). Es geht daraus die schon erwähnte starke Beeinflussung der Ringschließung durch Auftreten einer Doppelbindung oder Einführung von Alkylgruppen oder Halogenatomen deutlich hervor und man kann daraus schon Anhaltspunkte für die mutmaßliche Konstitution substituierter Aldehyd- und Ketonsäuren gewinnen. So ist z. B. zu erwarten, daß bei der Mucochlor- und Mucobromsäure die Oxylactonformen



erheblich beständiger als

---

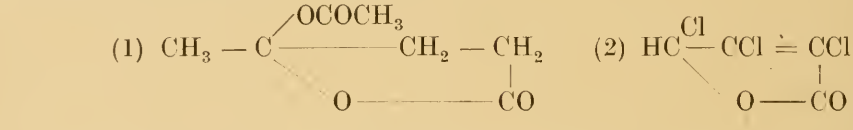
[1]) Bredt, A. *236*, 225 (1886); A. *256*, 314 (1890); Michael, J. pr. [2], *37*, 480 (1880); J. pr. [2], *44*, 124 (1891); Perkin, Soc. *61*, 811, 838 (1892).

[2]) Auwers und Wissebach, B. *56*, 741 (1923).

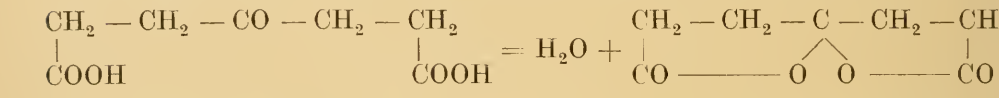
[3]) W. H. Perkin jun. und Sprankling, Soc. *75*, 13, 18 (1899); Blaise und Courtot, C. r. *141*, 41 (1905); Blaise, C. r. *153*, 72 (1911).

bei der Maleinaldehydsäure sein werden, obwohl auch diese Säuren noch Aldehydeigenschaften zeigen, indem sie z. B. normale Oxime bilden.

Durch Reduktion der Aldehyd- und Ketonsäuren mit Natriumamalgam kommt man allgemein zu den Natriumsalzen der γ-Oxysäuren, die beim Ansäuren und Kochen der Reaktionslösungen in der unter a) schon beschriebenen Weise glatt in γ-Lactone übergehen. Ebenso erhält man bei manchen Umsetzungen Derivate, denen ausschließlich die γ-Lactonform zuzuschreiben ist, wie bei der Acetylierung[1]) der Lävulinsäure (1) und der Phthalaldehydsäure oder bei der Überführung der Mucochlorsäure[2]) in ihr äußerst reaktionsträges Säurechlorid (2):

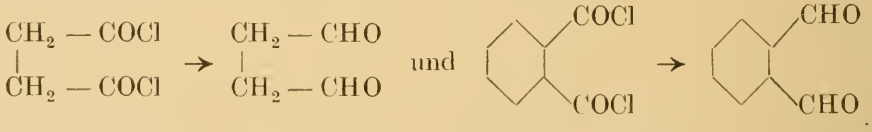


Hierher gehört auch die Bildung eines Di-γ-lactons bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetondiessigsäure (Hydrochelidonsäure[3])):



d) Darstellung von γ-Lactonen aus den Anhydriden, Chloriden oder Imiden von Dicarbonsäuren.

Ganz analog wie bei der unter c) angeführten Bildungsweise von γ-Lactonen bei der Reduktion von γ-Ketonsäuren, können γ-Lactone auch durch Reduktion aus den inneren Anhydriden oder den Chloriden der Dicarbonsäuren dargestellt werden. Da diese Ausgangsmaterialien in vielen Fällen sehr gut zugänglich sind, ist dieser Weg eine der wichtigsten Methoden zur Darstellung der γ-Lactone geworden, außerdem ist er von historischem Interesse, da er zu den zuerst angewandten Darstellungsmethoden der γ-Lactone gehört. So haben schon im Jahre 1869 Kolbe und Wischin[4]) bei der Reduktion des Phthalylchlorids Phthalid, 1873 Saytzeff[5]) bei der Reduktion des Succinylchlorids das Butyrolacton erhalten. Beide Reaktionsprodukte wurden anfänglich nicht als Lactone erkannt, sondern als die Dialdehyde der beiden Säuren betrachtet, indem die Entdecker annahmen, daß bei der Reduktion in normaler Weise die beiden Halogenatome einfach durch Wasserstoff ersetzt worden seien:



Mit zur Annahme dieser unrichtigen Formel für die beiden Lactone hat die irrtümliche Beobachtung des Verhaltens des sog. Phthalaldehyds gegenüber Natriumbisulfitlösung beigetragen, wobei Kolbe und Wischin die Bildung

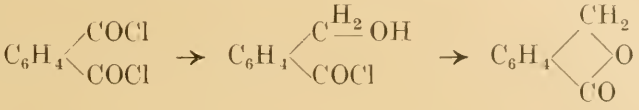
[1]) Bredt, A. *236*, 225 (1886); A. *256*, 314 (1890); Autenrieth, B. *20*, 3191 (1887); Thiele, Tischbein und Lossow, A. *319*, 184 (1901).

[2]) Wilhelm Schumacher, Dissertation, S. 32, Münster 1921.

[3]) J. Volhard, A. *253*, 221 (1889).

[4]) Kolbe u. Wischin, Z. [2], *2*, 315 (1869). [5]) Saytzeff, B. *6*, 1256 (1873).

eines Additionsproduktes festgestellt haben wollten[1]), während sich dasselbe später als unverändertes Phthalid erwies[2]). Die richtige Erklärung für den Reaktionsverlauf hat J. Hessert gegeben[2]), der die Reaktion in Gemeinschaft mit A. Baeyer studierte. Er zerlegt den Reduktionsverlauf in zwei Phasen und nimmt an, daß die eine Säurechloridgruppe schon bis zur Alkoholgruppe reduziert worden ist, währenddessen die andere noch unverändert geblieben ist. Beide Gruppen reagieren alsdann miteinander unter Phthalidbildung:



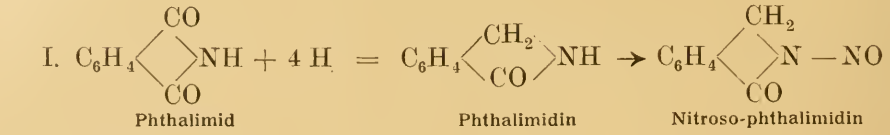
Diese Annahme hat ihre volle Berechtigung, weil bei den Dicarbonsäuren stets ein sehr starkes Nachlassen der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird, sobald die Reaktion an der ersten Carboxylgruppe beendet ist. Die stufenweise Verseifbarkeit der Malonester und das stets stufenweise und in ganz verschiedenem Umfang erfolgende Abdissoziieren der Wasserstoffatome bei der elektrolytischen Dissoziation der Dicarbonsäuren, das ja bekanntlich auch bei den anorganischen mehrbasischen Säuren so charakteristisch ist, liefert zu diesem für Dicarbonsäuren allgemein eigentümlichen Verhalten weitere Beispiele. Jedenfalls hat A. Baeyer Recht behalten, wenn er bald darauf bei der Besprechung der Phthalidbildung aus Phthalylchlorid sich einer anormalen Formel des Phthalylchlorids gegenüber ablehnend verhält[3]), solange keine anderen und einwandfreien Beweise für eine solche vorliegen.

Die Reduktion der Chloride haben Kolbe und Wischin mit Zink und Salzsäure, Saytzeff mit Natriumamalgam und Essigsäure durchgeführt. Seit J. Wislicenus[4]) gefunden hat, daß auch das Phthalsäureanhydrid durch nascierenden Wasserstoff in das Phthalid überführt werden kann, bedient man sich zur präparativen Darstellung nur noch der viel leichter zugänglichen Anhydride, besonders seit deren Reduktionsmethoden sehr vervollkommnet und durch die Anwendbarkeit auch der katalytischen Reduktionsmethode erweitert worden ist.

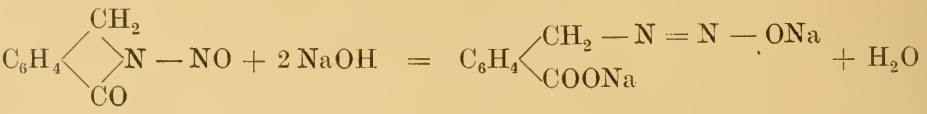
Zur präparativen Darstellung des Phthalids arbeitet man sehr zweckmäßig nach der folgenden Vorschrift von A. Reissert[5]), die auch im größeren Maßstab sehr befriedigende Ausbeuten liefert und dabei einfach durchführbar ist; allerdings geht dieselbe nicht vom Phthalsäureanhydrid, sondern vom Phthalimid aus, dessen Reduktion, wie zuerst von C. Graebe[6]) festgestellt worden ist, erheblich leichter und daher einfacher durchführbar ist. Während aber Graebe mit Zinn und Salzsäure reduzierte und so vom Phthalimid zum Phthalimidin gelangte, das erst wieder durch salpetrige Säure in die Nitrosoverbindung verwandelt werden muß, ehe durch Alkali eine glatte Spaltung unter Phthalidbildung[7]) bewirkt

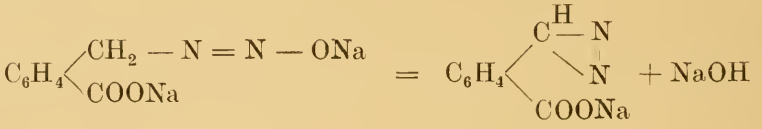
[1]) Kolbe und Wischin, Z. [2], *2*, 315 (1869).
[2]) J. Hessert, B. *11*, 237 (1878). [3]) Baeyer, A. *202*, 36 (1880).
[4]) J. Wislicenus, B. *17*, 2178 (1884). [5]) Reissert, B. *46*, 1489 (1913).
[6]) C. Graebe, B. *17*, 2598 (1884); A. *247*, 291 (1888).
[7]) Die Aufklärung des unter (I) wiedergegebenen Reaktionsverlaufes ist A. Oppé (B. *46*, 1095 [1913]) gelungen, indem er die Diazoverbindung in Form ihres Methylesters isolieren konnte.

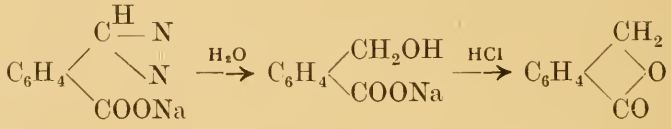
werden kann (I), reduziert A. Reißert mit Zinkstaub und in alkalischer Lösung, wobei er in der Kälte nur bis zu einem Oxy-phthalimidin gelangt, das aber bei der Fortsetzung der Reduktion in der Hitze in fast quantitativer Ausbeute unter Ammoniakbildung direkt in oxymethylbenzoesaures Natrium übergeht (II).

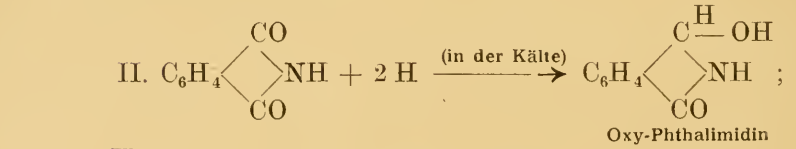


Phthalimid — Phthalimidin — Nitroso-phthalimidin

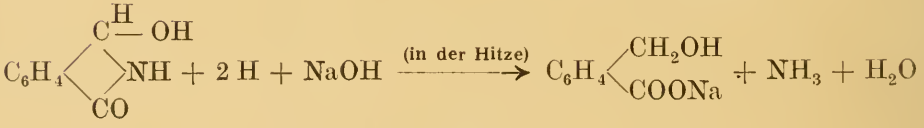








Oxy-Phthalimidin



Darstellung von Phthalid nach A. Reissert: 147 g Phthalimid werden im Verlauf ½ Stunde in ein Gemisch von 400 g 20%iger Natronlauge und 180 g Zinkstaub (von 70%), welches am Rührwerk bewegt und von außen mit Eiswasser gekühlt wird, eingetragen. Man rührt dann noch ½ Stunde, versetzt den entstandenen dicken Brei mit 400 ccm Wasser und erwärmt anfangs gelinde, später, wenn die heftige Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, bis zum Sieden und setzt das Kochen fort, bis die Flüssigkeitsmenge nur noch 400 ccm beträgt. Nun wird vom Zinkniederschlag abgesaugt und mit hochkonzentrierter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion auf Kongopapier versetzt. Wird hierbei jede Erwärmung vermieden, so besteht der ausfallende Niederschlag aus Oxymethylbenzoesäure, anderenfalls sind der Säure wechselnde Mengen von Phthalid beigemengt. Wegen der geringeren Wasserlöslichkeit des Phthalids empfiehlt es sich, das Produkt vollständig in dieses überzuführen, indem man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag 1 Stunde lang am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten scheidet sich dann das Phthalid in fast farblosen Massen aus. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 128 g, entsprechend 95,6% der Theorie.

Das so gewonnene Rohprodukt enthält noch geringe Mengen sodalöslicher Beimengungen, sowie ein schwer lösliches in die Reihe der Diphthalylverbindungen gehöriges Nebenprodukt. Man reinigt es daher, falls es sich um die Gewinnung eines ganz reinen Produktes handelt, indem man zunächst mit so viel verdünnter Sodalösung digeriert, daß die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen alkalisch bleibt. Das davon abgesogene und ausgewaschene Phthalid wird entweder aus Wasser umkrystallisiert, wobei der schwerlösliche Körper zurückbleibt, oder durch Vakuumdestillation rein erhalten. Schmp. 73—74°.

Gegenüber dieser einfachen Darstellungsweise hat die Reduktion des Phthalylchlorids nur noch historische Bedeutung, dagegen ist hervorzuheben, daß das Phthalsäureanhydrid[1]) wie das Bernsteinsäureanhydrid[2]) sehr glatt zum Phthalid und Butyrolacton reduziert werden können, wenn man sie mit Wasserstoff gemischt dampfförmig über Nickel leitet, das auf 200° erhitzt ist. Im ersteren Fall entsteht dabei kein Hydrophthalid.

Statt die Anhydride der γ-Dicarbonsäuren zu reduzieren, kann man sie auch durch Einwirkung von metallorganischen Verbindungen in γ-Lactone verwandeln, indem bei Einwirkung von 2 Mol. der metallorganischen Verbindung das eine der beiden Ketonsauerstoffatome durch zwei Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt wird:

So wurden aus dem Phthalsäureanhydrid durch Einwirkung von Alkylmagnesiumverbindungen Dialkylphthalide[3]) erhalten von der Formel $C_6H_4\begin{cases}C(R)_2\\ \\ CO\end{cases}O$, aus Camphersäureanhydrid das entsprechende Dibenzylcampholid in zwei als a und b unterschiedenen stellungsisomeren Formen (die beiden Carbonylgruppen des Camphersäureanhydrids sind nicht gleich bezüglich ihrer Stellung zu der einen Methylgruppe)[4]). Durch Einwirkung von nur 1 Mol. der Alkyl- oder Arylmagnesiumverbindung kann man auch zu γ-Ketonsäuren $C_6H_4\begin{cases}CO-R\\ \\ COOH\end{cases}$ gelangen[5]), die dann in der schon erwähnten Weise zu den γ-Oxysäuren, bzw. Lactonen, reduziert werden können.

e) Darstellung von γ-Lactonen durch Acetessigester und Malonestersynthesen.

Der großen Zahl der schon besprochenen Synthesen von γ-Lactonen schließt sich noch die Möglichkeit eines Aufbaues durch die so vielfach variierbaren Acetessigester und Malonestersynthesen an, deren Prinzip durch die folgenden Beispiele erläutert werden möge. Durch Einwirkung von Glykolchlorhydrin auf Acetessigester oder seine Monoalkylderivate werden Oxäthylacetessigester erhalten, deren Spaltung durch Barytwasser zu γ-Oxysäuren führt:

$$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + CH_2Cl-CH_2OH \rightarrow CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_2-CH_2OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOC_2H_5$$

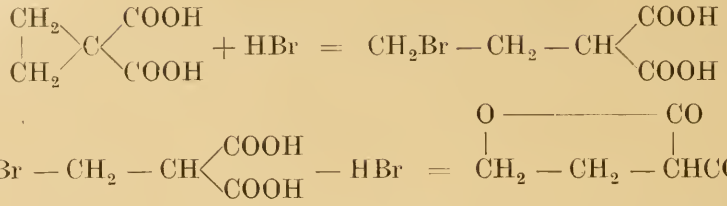
$$\rightarrow (2\,H_2O) \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH + \underset{\displaystyle CH_2-CH_2OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}-COOH$$

Aus der durch Kombination von Malonester mit Äthylenbromid darstellbaren Trimethylen-1,1-dicarbonsäure erhält man durch Addition von Bromwasserstoff β-Bromäthyl-malonsäure, die durch kurzes Kochen in

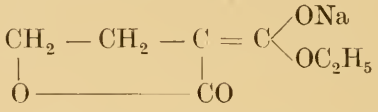
---

[1]) Godchot. Bl. [4]. *1*. 829 (1907). [2]) Eijkman. C. *1907*. I. 1616.
[3]) Bauer, B. *37*, 735 (1906); C. *1909*, II. 525.
[4]) J. Houben und A. Hahn, B. *41*. 1582, 1587 (1908).
[5]) Pickles und Weizmann. Ch. N. *90*. 746 (1904).

wäßriger Lösung Bromwasserstoff abspaltet und in γ-Butyrolactoncarbonsäure übergeht[1]):

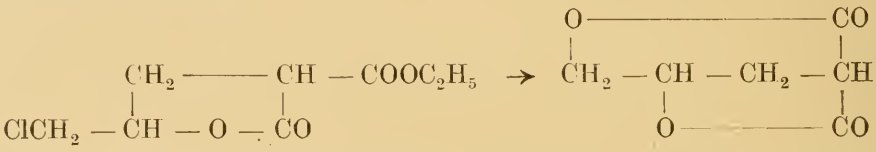


Auch kann man die Trimethylendicarbonsäure durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure direkt in die Butyrolactoncarbonsäure überführen. Der Ester der Butyrolactoncarbonsäure wird aus Natriummalonester und Äthylenoxyd in Alkohol bei 40—50° in Form eines Natriumsalzes



gewonnen[2]) und kann durch Ansäuern daraus leicht erhalten werden.

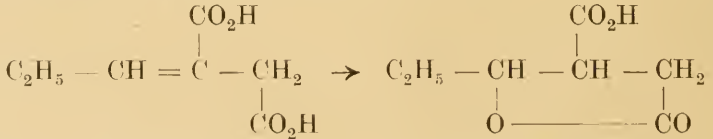
Zu einem γ,δ-Dilacton[3]) kommt man bei der Kombination von Epichlorhydrin mit Natriummalonester und darauffolgendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure:



Das erste Kondensationsprodukt entsteht dabei in ganz analoger Weise wie bei der oben erwähnten Addition von Äthylenoxyd an Natriummalonester.

f) Darstellung von γ-Lactonsäuren der Bernsteinsäurereihe (Paraconsäuren).

Die zuerst eingehend von R. Fittig[4]) untersuchten Paraconsäuren können nach den schon unter b) erwähnten Bildungsweisen erhalten werden, wenn die Aticonsäuren oder die Itaconsäuren nicht durch Bromaddition in die Dilactone überführt, sondern durch Kochen mit Salzsäure, wobei Anlagerung und Wiederabspaltung derselben angenommen werden kann, in die Lactonsäuren umgewandelt werden, z. B.



Äthylitaconsäure — Äthylparaconsäure

[1]) Fittig und Röder, A. *227*, 19 (1885).

[2]) W. Traube und Lehmann, B. *32*, 720 (1899); B. *34*, 1971 (1901).

[3]) W. Traube und Lehmann, B. *34*, 1978 (1901); Leuchs und Splettstößer, B. *40*, 307 (1907); E. Fischer und Krämer, B. *41*, 2729 (1908).

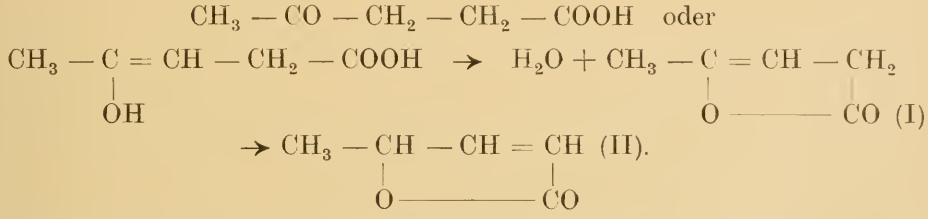
[4]) Zusammenfassende Abhandlungen von R. Fittig, A. *255*, 1 (1889); A. *256*, 50 (1890); A. *304*, 117 (1899).

Als besondere Bildungsweise ist hier noch die Kondensation von Aldehyden mit bernsteinsaurem oder brenzweinsaurem Natrium zu nennen, die nach Art der Perkinschen Zimtsäuresynthese unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid erfolgt[1]):

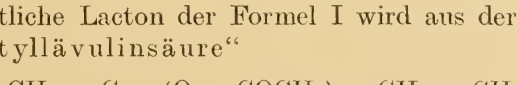
Methylparaconsäure

g) Darstellung von ungesättigten γ-Lactonen.

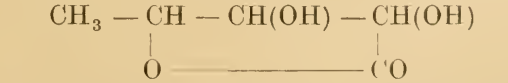
Statt wie unter c) angegeben durch Reduktion kann man von den γ-Ketonsäuren auch durch direkte Wasserabspaltung zu γ-Lactonen gelangen, die dann ungesättigt sind. So geht die Lävulinsäure bei der langsamen Destillation unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in zwei isomere ungesättigte Lactone über, die man als Angelicalactone bezeichnet hat. Ihre Konstitution wurde von J. Thiele[2]) im Laufe einer Untersuchung nachgewiesen, die sich vorwiegend mit analogen Verbindungen der aromatischen Reihe beschäftigt:



Das fast einheitliche Lacton der Formel I wird aus der unter c) bereits erwähnten „Acetyllävulinsäure“



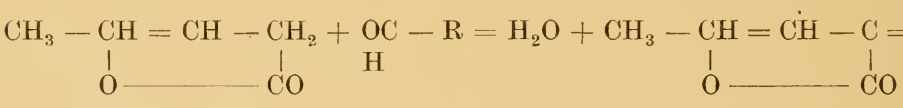
durch Destillation im Vakuum unter Abspaltung von Essigsäure erhalten (Schmp. 18—18,5°). Sie werden nach der Stellung der Doppelbindung als $\Delta\alpha,\beta$-Angelicalacton (II) und $\Delta\beta,\gamma$-Angelicalacton (I) voneinander unterschieden und gehen durch Kochen mit Barytwasser beide in lävulinsaures Baryum über. Durch Erwärmen mit etwas Triäthylamin geht das Lacton I zum großen Teil (unter Einstellung eines Gleichgewichts) in das Lacton II über, das zum Unterschied von I bei —17° noch nicht erstarrt. Die Konstitution der beiden Lactone wurde dadurch ermittelt, daß das Lacton der Formel II durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat in das Lacton der α,β,γ-Trioxyvaleriansäure



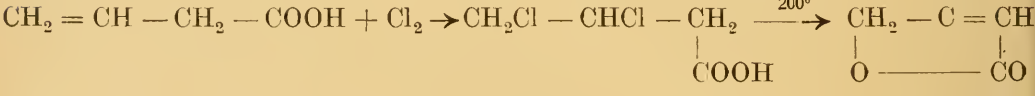
[1]) Einzelne Vorschriften zur Darstellung von Paraconsäuren vgl. Kapitel „Die Carboxylgruppe“.

[2]) J. Thiele, A. *319*, 144 (1901): Thiele, Lossow und Tischbein, A. *319*, 180 (1901).

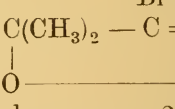
verwandelt werden kann, während das Isomere der Formel I nicht in ein Dioxylacton überführbar ist. Zum Unterschied vom Lacton der Formel II ist beim Lacton I ferner die Methylengruppe kondensationsfähig, wie z. B. beim Malonester, Cyanessigester, Acetessigester, den 1,3-Diketonen und dem Cyclopentadien, weil die Wasserstoffatome durch ihre Stellung zwischen zwei mehrfachen Bindungen nach dem allgemeinen Schema $= C - CH_2 - C =$ eine besondere Beweglichkeit erlangt haben. So läßt sich das $\Delta\beta,\gamma$-Angelicalacton, z. B. mit Aldehyden in Gegenwart von Spuren von neutralreagierenden organischen Basen leicht kondensieren, während das $\Delta\alpha,\beta$-Lacton sich unter den gleichen Versuchsbedingungen als nicht kondensierbar erweist:



Das dem $\Delta^{\alpha,\beta}$-Angelicalacton zugrunde liegende Lacton der γ-Oxycrotonsäure (Crotonlacton) ist aus der Vinylessigsäure durch Chloraddition und Erhitzen des Additionsproduktes erhalten worden, also nach der unter b) schon besprochenen Bildungsweise:

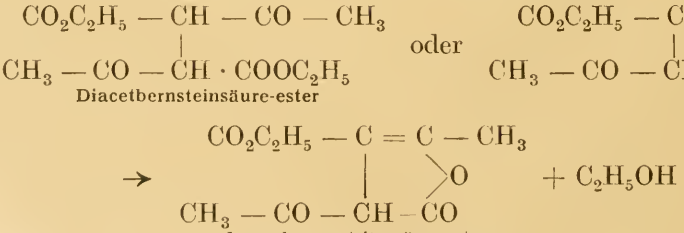


Wegen seiner Beziehung zum Maleinsäureanhydrid (als Reduktionsprodukt desselben, wie das Phthalid im Verhältnis zur Phthalsäure) hat das Crotonlacton auch den Namen „Maleid" erhalten, obgleich sich diese Beziehung im Gegensatz zum Phthalid nicht experimentell verwirklichen ließ. Ein dem $\Delta\beta,\gamma$-Angelicalacton entsprechendes isomeres Crotonlacton ist nicht bekannt geworden. Das Dibrom-dimethyl-maleid



erhielten O. Diels und M. Reinbeck[1]) durch Einwirkung von 2 Mol. Methylmagnesiumjodid auf Dibrommaleinsäureanhydrid (vgl. Abschnitt c).

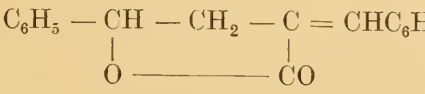
Als kompliziertere ungesättigte γ-Lactone mögen hier die durch Alkoholabspaltung aus den Estern mancher γ-Diketocarbonsäuren entstehenden Verbindungen, wie der Isocarbopyrotritarsäurecester, erwähnt werden, der aus dem Diacetbernsteinsäureester erhalten wurde[2]):



[1]) O. Diels und M. Reinbeck, B. *43*, 1278 (1910).
[2]) L. Knorr und Haber, B. *27*, 1151 (1894).

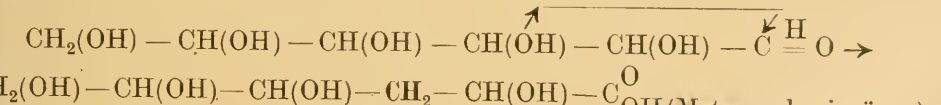
Ein Typus ungesättigter Lactone, bei denen sich außerhalb des Lactonringes eine ungesättigte Seitenkette befindet, wurde schon bei der Kondensation des $\Delta^{\beta,\gamma}$-Angelicalactons mit Aldehyden erwähnt. Vom Phthalsäureanhydrid aus erhält man solche Verbindungen durch Kondensation mit fettsauren Salzen und Essigsäureanhydrid:

Zu diesen Verbindungen gehört unter anderen auch das Dihydrocornicularlacton[1]):



h) Darstellung von optisch aktiven γ-Lactonen.

Daß das einfache Lacton der d-Äpfelsäure neuerdings von B. Holmberg[2]) als Vertreter optisch aktiver β-Lactonsäuren dargestellt worden ist, wurde schon erwähnt. Eine besonders wichtige Rolle haben Mono- und Dilactone optisch aktiver Polyoxysäuren bei der Bearbeitung der Zuckergruppe gespielt, worauf noch bei der Besprechung der präparativen Verwendung der Lactone näher eingegangen werden soll. Die den Lactonen der Monosaccharidgruppe zugrunde liegenden Monocarbonsäuren (Aldonsäuren) werden durch gelinde Oxydation der Monosaccharide durch verdünnte Salpetersäure oder Bromwasser, oder durch die Cyanhydrinreaktion erhalten, während kräftige Oxydation nicht nur die Aldehydgruppe, sondern auch die endständige primäre Alkoholgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt, wobei $\omega\omega'$-Dicarbonsäuren, Zuckersäuren, gebildet werden (vgl. dieses Handbuch, Bd. 2, S. 27, 28, 32, 33). Sehr merkwürdig ist die Bildung der Saccharinsäuren, indem bei der Einwirkung von Calciumhydroxyd auf wäßrige Monosaccharidlösungen die Aldehydgruppe, auf Kosten einer der sekundären Alkoholgruppen, die dabei zur Methylengruppe reduziert wird, in die Carboxylgruppe übergeht:



Das merkwürdigste ist die Bildung solcher Saccharinsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette, die gleichzeitig erfolgen kann, was auf eine Spaltung und Wiedervereinigung der Kohlenstoffkette als Reaktionsverlauf hinweist. So entsteht aus dem Milchzucker neben der oben wiedergegebenen Metasäure noch eine Iso- und eine Parasaccharinsäure. Ebenso entsteht aus d-Glucose wie aus d-Fructose eine Säure mit verzweigter Kette, die gewöhnliche Saccharinsäure, deren Bildung z. B. aus einer Spaltung in Milchsäure und Glycerinaldehyd und Wiedervereinigung der beiden Komponenten im Sinne der folgenden Gleichung erklärt werden könnte:

[1]) L. Spiegel, A. *229*, 1 (1885).
[2]) B. Holmberg, Svensk Kem. Tidskr. *30*, 190 (1918).

$$CH_2(OH) - CH(OH) - C\overset{H}{\underset{O}{}} + \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH(OH)} - C\overset{O}{\underset{OH}{}} =$$

$$CH_2(OH) - CH(OH) - CH(OH) - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C(OH)} - C\overset{O}{\underset{OH}{}}.$$

Diese Reaktion ist zuerst von Péligot[1]) beim Traubenzucker entdeckt, später aber besonders von Kiliani[2]) untersucht und aufgeklärt worden.

Alle diese Mono- oder Dicarbonsäuren der Zuckergruppe gehen wie andere γ-Oxycarbonsäuren beim Kochen oder Eindampfen der wäßrigen Lösung in Mono- bzw. Dilactone über, wobei man im Hinblick auf die leichte und räumlich begünstigte Bildung der γ-Lactone auch in solchen Fällen Bildung von γ-Lactonen annimmt, bei denen auch Bildung von δ-Lactonen möglich wäre. Jedoch ist das hierfür beigebrachte experimentelle Material[3]) noch sehr dürftig, was wohl dadurch zu erklären ist, daß es für die praktische präparative Verwendung (Reduktion der Carboxylgruppe in Form des Lactonringes zur Aldehydgruppe) gleichgültig ist, ob ein γ- oder ein δ-Lacton vorliegt, und daß eine einwandfreie Beweisführung hier nicht einfach ist.

Während in der Zuckergruppe die durch Oxydation dargestellten Lactone oder Lactonsäuren auf Grund der angewandten optisch aktiven Ausgangsmaterialien optische Aktivität besitzen, ist bei einer einfachen, synthetisch gewonnenen Lactonsäure, der Phenylparaconsäure

$$C_6H_5 - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{H}{\underset{|}{C}}} - \underset{\underset{CO}{|}}{\overset{CO_2H}{\underset{|}{CH}}} - \underset{|}{CH_2}$$

von R. Fittig und Breslauer[4]) auch die zweite der beiden inaktiven Formen dargestellt worden. Jede derselben ließ sich durch Überführung in die Strychninsalze in die optischen Komponenten zerlegen[5]).

Nach zahlreichen, zuerst von Emil Fischer gemachten Beobachtungen wird das Drehungsvermögen der Oxysäuren beim Eintritt eines Lactonringschlusses sehr stark erhöht, was ein spezieller Fall einer viel all-

[1]) Péligot, B. *13*, 196 (1880); C. r. *90*, 1141 (1880); Scheibler, B. *13*, 2212 (1880).

[2]) Zur Theorie des Vorganges vgl. H. Kiliani, B. *17*, 1302, Anm. (1884); Kiliani und Löffler, B. *38*, 2668 (1905); B. *41*, 158, 169 (1908); Windaus, Ch. Z. *29*, 564 (1905); Nef, A. *357*, 301 (1907); Meisenheimer, B. *41*, 1012 (1908).

[3]) Vgl. Kiliani, B. *38*, 4041, Anm. 2 (1905). Der Ansicht Kilianis, daß die Reduktion der Polyoxylactone der Zuckergruppe durch Jodwasserstoff zu dem Schluß berechtige, in denselben γ-Lactone anzunehmen, weil dabei als Reduktionsprodukte hydroxylfreie γ-Lactone entstehen, wird man nicht absolute Beweiskraft zuerkennen können, wenn man berücksichtigt, daß beim Erhitzen mit Säuren Umlagerungen eintreten können, wie es auf S. 185 für die Ölsäure, Undecylen- und Erucasäure ausgeführt wurde, die dabei unter Wanderung der Doppelbindung in erheblichen Ausbeuten γ-Lactone liefern. Ebenso könnte daher ein ursprünglich vorhandener δ-Lactonring in einen γ-Lactonring umgewandelt werden.

[4]) R. Fittig und Breslauer, B. *33*, 1294 (1900).

[5]) Kreutz, A. *321*, 127 (1902); R. Fittig, A. *330*, 301, 338 (1904).

gemeineren Gesetzmäßigkeit ist, indem das Drehungsvermögen cyclischer Verbindungen allgemein erheblich größer als bei den entsprechenden acyclischen Verbindungen ist.

C. δ-Lactone.

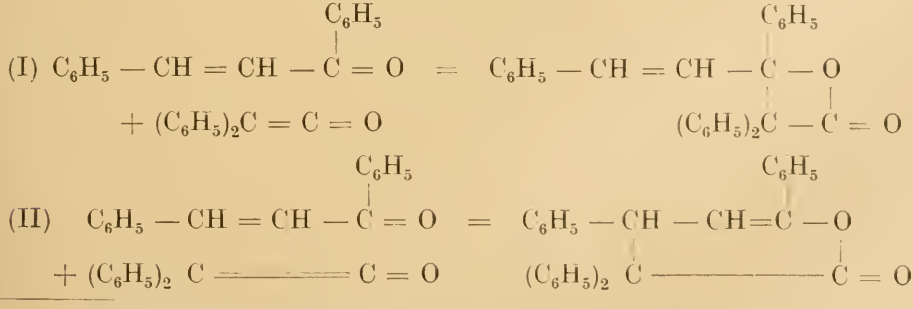
a) Darstellung aus δ-Oxy- oder δ-Halogenfettsäuren.

Auch die δ-Oxysäuren spalten in mineralsaurer wäßriger Lösung beim Sieden wie die γ-Oxysäuren Wasser ab, um in die δ-Lactone überzugehen. Es macht sich gegenüber den γ-Lactonen aber ein deutlich erkennbarer Unterschied bemerkbar, indem die Lactonbildung weniger vollständig erfolgt[1]) und umgekehrt im Gegensatz zu den γ-Lactonen beim Stehen der neutralen wäßrigen Lösungen der δ-Lactone bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine Verseifung stattfindet, die sich durch das Auftreten saurer Reaktion bemerkbar macht. Auch ziehen manche δ-Lactone, wie das δ-Caprolacton, aus der Luft Wasser an. Ebenso spalten die δ-Halogenfettsäuren beim Sieden nur unvollständig Chlorwasserstoff ab.

Die δ-Oxysäuren können wie die γ-Oxysäuren durch Reduktion der δ-Keton- und Aldehydsäuren, sowie durch Reduktion der δ-Dicarbonsäureanhydride gewonnen werden. So liefert Glutarsäureanhydrid durch Reduktion das δ-Valerolacton. Besonders zu besprechen sind daher hier nur noch zwei neuere Verfahren zur Gewinnung von δ-Lactonen, die als spezielle Bildungsweisen betrachtet werden können, es sind dies die Anlagerung von Ketenen an α,β-ungesättigte Ketone[2]) und die Umlagerung der 1,5-Dialdehyde oder 1,5-Ketonaldehyde in die isomeren δ-Lactone durch Natriumäthylat[3]).

b) Darstellung von δ-Lactonen aus α,β-Ketonen durch Addition von Ketenen[2]).

Die Addition der Ketene an α,β-Ketone kann nach zwei verchiedenen Richtungen verlaufen. Die Äthylenbindung der Ketene kann sich wie schon auf S. 482 für das Chinon dargelegt wurde, an die Carbonylgruppe des Ketons addieren unter Bildung von β-Lactonen (I). Neben dem Eintritt dieses Reaktionsverlaufes haben aber H. Staudinger und R. Endle beim Benzalacetophenon die Bildung von δ-Lactonen bei der Einwirkung von Diphenylketen beobachtet, indem die Addition der Äthylenbindung des Ketens in 1,4-Stellung an das konjugierte System von Doppelbindungen des Benzalacetophenons erfolgt (II):



[1]) Wolff, A. *216*, 137 (1883). [2]) H. Staudinger u. R. Endle, A. *401*, 263 (1913).
[3]) H. Meerwein, J. pr. [2], *97*, 225 (1918); B. *53*, 1829 (1920).

Die Addition einer Äthylenbindung an ein konjugiertes System in 1,4-Stellung ist sehr interessant und nach den Ausführungen der Beobachter als ein besonders zuverlässiger Beweis für die Richtigkeit von J. Thieles Theorie der Partialvalenzen zu betrachten. Denn die hier beobachtete Anlagerung in 1,4-Stellung kann nur im Sinne dieser Theorie ihre Erklärung finden, während man bei der Addition von Wasserstoff- oder Bromatomen nach Hinrichsen[1]) und Michael[2]) annehmen könnte, daß die Atome durch elektrische Abstoßung zur Addition in 1,4-Stellung veranlaßt werden. Eine solche Annahme ist bei der Addition von Diphenylketen an ein konjugiertes System nicht möglich, so daß dadurch eine direkte Bestätigung des Auftretens von Partialvalenzen in 1,4-Stellung vorliegt.

Zur Ausführung der Anlagerung ist noch zu bemerken, daß die Reaktion durch Erhitzen einer Mischung von Benzalacetophenon und Diphenylketen-Chinolin auf 130—140° in etwa 4 Stunden sich vollzieht. Das dabei gleichzeitig nach Gleichung I entstehende β-Lacton zerfällt unter diesen Versuchsbedingungen weiter unter Kohlendioxydabspaltung und Bildung von 1,1′—2,4-Tetraphenyl-butadien, das von dem δ-Lacton durch fraktionierte Krystallisation aus Äther, in dem das δ-Lacton schwerer löslich ist, getrennt werden kann. Das δ-Lacton schmilzt bei 189—190°, das Butadienderivat bei 149—150°.

c) Darstellung von δ-Lactonen durch Umlagerung aus 1.5 Dialdehyden und 1.5 Ketonaldehyden.

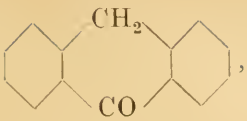
Bis vor kurzem war die Klasse der 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde nur durch den Glutardialdehyd[3]) vertreten. Seitdem nun H. Meerwein die sehr glatt verlaufende Anlagerung von Aldehyden und Ketonen, die an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome noch mindestens ein Wasserstoffatom tragen, an ungesättigte Aldehyde und Ketone kennengelehrt hat, ist diese bisher noch kaum untersuchte Körperklasse leicht zugänglich geworden[4]). Die Vereinigung der beiden Klassen von Aldehyden und Ketonen erfolgt unter dem Einfluß von kleinen Mengen einer konzentrierten Kaliummethylatlösung oder auch bei einigen Beispielen unter dem Einfluß einiger Tropfen Piperidin oder Diäthylamin. Sie vollzieht sich nach dem allgemeinen Schema:

$$\begin{array}{rcl} R-CH_2-CO-R' & & R-CH-CO-R' \\ +\,R''-CH=CH-C\overset{O}{\underset{R'''}{}} & = & R''CH-CH_2-C\overset{O}{-}R''', \end{array}$$

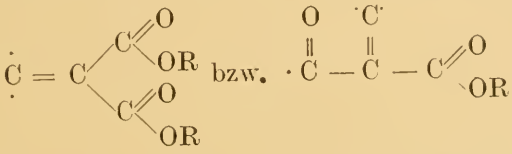
wobei R′ und R‴ auch Wasserstoffatome sein können, d. h. die Reaktion ist in gleicher Weise auf entsprechend gebaute Aldehyde und Ketone anwendbar. Von den zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten dieser sehr allgemeinen Synthese haben Meerwein und seine Mitarbeiter von gesättigten Carbonylverbindungen Desoxybenzoin, Phenylacetaldehyd, das sich analog verhaltende Anthron

---

[1]) Hinrichsen, A. *336*, 185 (1904).
[2]) Michael, J. pr. [2]. *60*, 476 (1899).
[3]) Harries und Tank, B. *41*, 1705 (1908).
[4]) Meerwein, J. pr. [2]. *97*, 225 (1918); B. *53*, 1829 (1920).

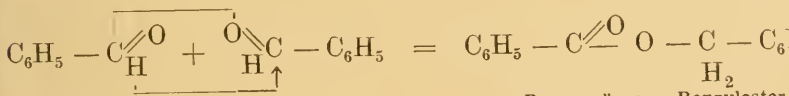


von aliphatischen Aldehyden Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd angewandt und diese in verschiedenen Kombinationen mit Zimtaldehyd, α-Methylzimtaldehyd, Benzalmalonester, Benzalacetessigsäureester, Benzylidenacetophenon, von aliphatischen Olefinaldehyden Acrolein, Crotonaldehyd und α-Methyl-β-Äthylacrolein vereinigt. Dabei erweisen sich der Benzal-malon- und -acetessigester wegen der Stellung der Doppelbindung in doppelter Konjugation zu zwei Carbonylgruppen

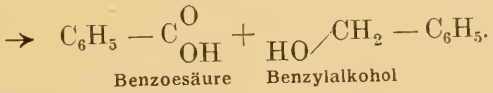


als ebenso leicht kondensationsfähig wie die ungesättigten Aldehyde.

Die auf diese Weise in großer Zahl zugänglich gewordenen 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde gehen nun beim Behandeln mit alkoholischem Natriumalkoholat fast durchweg mit guter Ausbeute in die isomeren δ-Lactone über. Diese Umlagerung stellt nichts anderes dar, als eine intramolekular verlaufende Cannizzarosche Reaktion, da die Untersuchungen von L. Claisen[1]), Titschenko[2]) u. a. es wahrscheinlich gemacht haben, daß bei der Cannizzaroschen Reaktion zunächst ein einfacher durch das Alkali bewirkter Polymerisationsprozeß stattfindet, bei dem sich 2 Mol. eines Aldehyds zu einem Ester vereinigen, der bei der Anwendung wäßriger Alkalien in zweiter Phase durch Verseifung gespalten wird:

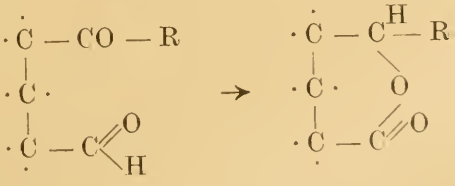


Benzoesäure — Benzylester



Benzoesäure Benzylalkohol

Auch bei der ganz analog verlaufenden Umlagerung der 1,5-Dicarbonylverbindungen bleibt die Reaktion wie bei der Cannizzaroschen Reaktion bei der inneren Ester-, d. h. Lactonbildung stehen, wenn alkoholisches Äthylat angewandt, d. h. unter Wasserausschluß gearbeitet wird:



[1]) L. Claisen, B. *20*, 646 (1887).

[2]) Titschenko, C. 1906, II, 1309. 1522; A. Lieben, M. *22*, 297 (1901); Pomeranz, M. *21*, 389 (1900).

Von den auf diese Weise dargestellten δ-Lactonen, deren Konstitution nunmehr auf diese Weise eindeutig festgelegt worden ist, erwiesen sich drei als seit langem bekannte aber in ihrer Konstitution bis dahin unbekannte Verbindungen. Es sind dies die Diäthyl- und die Dipropylcarbobenzonsäuren von Limpricht und Schwanert[1]), und das Amarsäureanhydrid von Zagoumenny[2]), deren Konstitution als δ-Lactone nunmehr festgestellt worden ist.

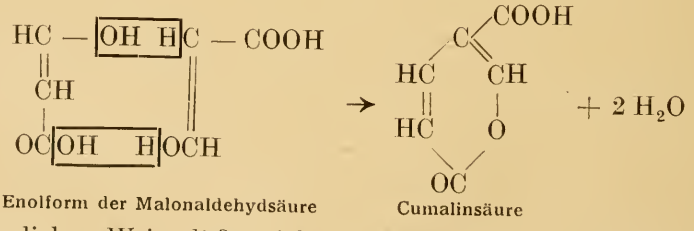
Aus dem oben wiedergegebenen Verlauf der Umlagerung ist ersichtlich, daß mindestens eine der beiden Carbonylgruppen eine Aldehydgruppe sein muß, damit die δ-Lactonbildung unter Wanderung des Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe eintreten kann. Es sind also nur 1,5-Dialdehyde oder 1,5-Ketonaldehyde, dagegen nicht 1,5-Diketone oder 1,5-Ketonester zur δ-Lactonbildung befähigt.

d) Darstellung ungesättigter δ-Lactone.

Unter den ungesättigten δ-Lactonen sind die α-Pyrone, zu denen als wichtigste die Cumaline gehören, und das Cumarin des Waldmeisters, das als innerer Phenolester der o-Oxyzimtsäure aufzufassen ist, zu nennen. Zu den komplizierteren α-Pyronen gehört die Dehydracetsäure (1-Aceto-4-methylpyronon-(2)). Die Synthesen der Cumaline und auch eine Cumarinsynthese gehen von der Äpfelsäure aus, die Dimethylcumalinsäure wird aus Acetessigester mit Schwefelsäure, die Dehydracetsäure durch Kochen von Acetessigester, sowie als Nebenprodukt bei der Polymerisation des einfachen Ketens gewonnen, β-Methyl-cumarin aus Phenol, Acetessigester und Schwefelsäure. Vgl. hierzu das Kapitel „Karboxylgruppe".

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Äpfelsäure treten zwei Moleküle derselben unter Abspaltung von 2 Mol. Ameisensäure zur Cumalin-γ-carbonsäure zusammen. Zur Erklärung dieses eigenartigen Ringschlusses nimmt H. v. Pechmann[3]) als hypothetisches Zwischenprodukt die Malonaldehydsäure an, aus deren Enolform sich der Ringschluß einigermaßen zwanglos ableiten läßt:

$$HOOC-CH(OH)-CH_2-COOH = HCOOH + COH-CH_2-COOH$$

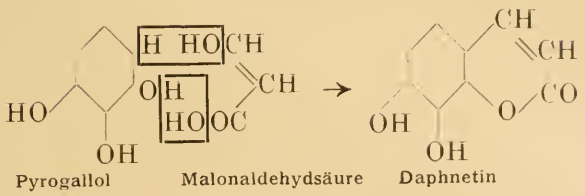


Enolform der Malonaldehydsäure — Cumalinsäure

In ähnlicher Weise läßt sich die Anlagerung des Zwischenproduktes an Phenol bei der Cumarinsynthese aus Phenol, Äpfelsäure und Schwefelsäure nach v. Pechmann[4]) ableiten, die vor allem in solchen Fällen von Bedeutung ist, bei denen die für die Synthese nach Perkin oder Knoevenagel als Ausgangsmaterialien erforderlichen Oxyaldehyde nur schwer zu-

[1]) Limpricht und Schwanert, A. *155*, 66 (1870).
[2]) Zagoumenny, A. *184*, 166 (1877).
[3]) v. Pechmann, B. *17*, 929, 936 (1884).
[4]) H. v. Pechmann, B. *17*, 929, 932 (1884); A. 264, 272 (1891).

gänglich sind, z. B. bei der Synthese der Naturprodukte Umbelliferon und Daphnetin:



Pyrogallol Malonaldehydsäure Daphnetin

Zur Gewinnung des für die Riechstoffindustrie wichtigen Cumarins geht man jedoch besser vom o-Salicylaldehyd aus, den man entweder nach der Perkinschen Synthese mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, oder mit ganz erheblich besseren Ausbeuten mit Malonsäure bei Gegenwart von Ammoniak oder organischen Basen nach dem allgemeinen Verfahren von Knoevenagel vereinigt, wobei die Cumarin-α-carbonsäure erhalten wird, die durch Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Destillation leicht in das Cumarin selbst übergeht. Da das Verfahren etwas anders auszuführen ist, als bei der im Kapitel „Carboxylgruppe" für die Darstellung von Zimtsäure, Benzalmalonsäure und Cumenylacrylsäure wiedergegebenen Vorschrift, möge hier die Darstellung des Cumarins nach dem Knoevenagel-Verfahren mit aufgenommen werden:

Darstellung von Cuma in nach Knoevenagel[1]**:** Molekulare Mengen von Salicylaldehyd und Malonsäure werden unter Zusatz von einer der angewandten Aldehydmenge gleichen Gewichtsmenge Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Zu der noch warmen Lösung fügt man alsdann 1 Mol. Gew. Anilin und läßt die Mischung, die nach etwa $^1/_4$ Stunde erstarrt, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Vertreiben des Alkohols aus der Mischung durch etwa zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wird die rückständige grauweiße Masse mit dem etwa achtfachen der angewandten Aldehydmenge Wasser verrieben, mit doppelt soviel ccm konzentrierter Salzsäure als Aldehyd in g angewandt wurden angesäuert und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Die Ausbeute an Cumarin-α-carbonsäure vom Schmp. 186—187° beträgt 80% der Theorie.

Zur Überführung in Cumarin wird die Säure unter Atmosphärendruck destilliert. Durch Umkrystallisieren aus Äther erhält man das unter Kohlendioxydabspaltung entstandene Cumarin in rhomb. Krystallen vom Schmp. 67°. Es ist nur wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol.

D. ε-Lactone.

Bei den ε-Oxysäuren erfolgt die Lactonbildung, soweit es sich aus dem nicht sehr umfangreichen Beobachtungsmaterial ersehen läßt, in wäßriger Lösung gar nicht mehr, sondern nur noch bei der Destillation der ε-Oxysäuren im Vakuum, aber auch hierbei nur teilweise. Es ist also gegenüber den γ- und δ-Oxysäuren sehr deutlich eine ganz unvermittelt einsetzende starke Abnahme der Bildungstendenz beim 7-Ring gegenüber 5- und 6-Ring erkennbar, wie sie auch für die carbocyclischen Ringsysteme bekannt ist, für welche die Spannungstheorie ursprünglich allein aufgestellt wurde.

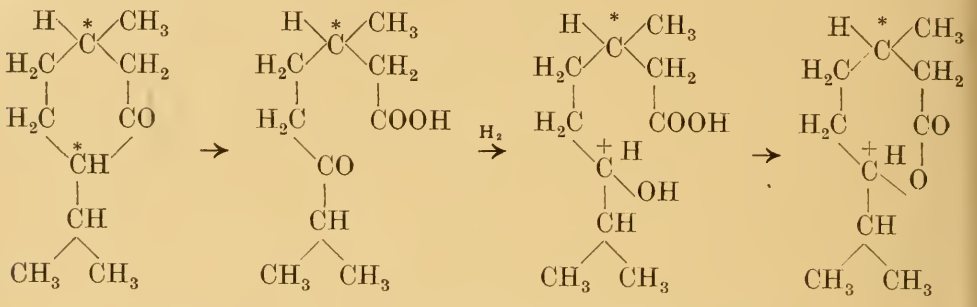
Das erste ε-Lacton wurde von Baeyer und seinen Mitarbeitern[2])

---

[1]) Knoevenagel, B. *31*, 2618 (1898).

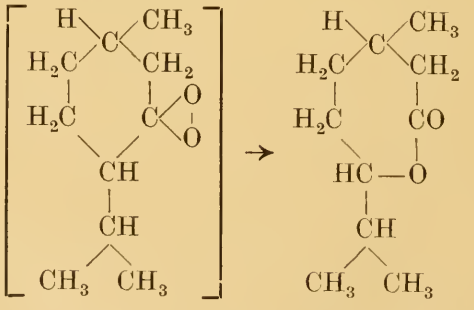
[2]) Baeyer und Oehler, B. *29*, 27 (1896); Baeyer und Seuffert, B. *32*, 3619 (1899).

auf dem bei den γ-Lactonen unter I. B. c. beschriebenen Weg erhalten, indem die 2,6-Dimethyloctanon(3)säure(8), die durch Oxydation des Menthons unter Ringöffnung dargestellt worden war, zur Oxysäure reduziert wurde und diese bei der Vakuumdestillation teilweise in das β-Methyl-ε-isopropyl-ε-caprolacton überging:



Die mit * bezeichneten Kohlenstoffatome des Menthons sind asymmetrisch und Träger der optischen Aktivität des Ketons. Bei der Reduktion der Ketonsäure zur Oxysäure wird das mit + bezeichnete Kohlenstoffatom, das die ε-Hydroxylgruppe trägt, von neuem asymmetrisch, weshalb die ε-Oxysäure in zwei verschieden stark linksdrehenden Modifikationen erhalten wurde, denen auch zwei verschieden linksdrehende ε-Lactone entsprechen. Der krystallisierten Oxysäure vom Schmp. 65—66° entspricht ein krystallisiertes ε-Lacton vom Schmp. 47°, der flüssigen Oxysäure (Schmp. +4,8°) ein flüssiges ε-Lacton vom $Sdp._{12}$ 135°.

Eine sehr interessante direkte Bildungsweise des ε-Lactons (wobei die bei 47° schmelzende krystallisierte Form erhalten wurde) haben Baeyer und Villiger[1]) beobachtet, indem sie das Keton mit Sulfomonopersäure (Caros Reagens) oxydierten. Als Zwischenprodukt ist dabei ein sich isomerisierendes Superoxyd anzunehmen:

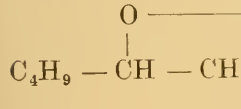


Ein entsprechender Reaktionsverlauf wurde bei einem Stellungsisomeren des Menthons, dem Tetrahydrocarvon beobachtet[2]).

Ein noch einfacher substituiertes ε-Lacton, das der Octanol(6)säure(1), $C_2H_5 - CHOH - (CH_2)_4 - COOH$, haben später Blaise und Koehler[3]) erhalten, indem sie die entsprechende Ketonsäure statt mit Natriumamalgam mit Zinkstaub und Kalilauge bei Gegenwart von etwas Platin reduzierten und dann aus der entstandenen ε-Oxysäure durch langsame Destillation

[1]) Baeyer und Villiger, B. *32*, 3628 (1899); B. *33*, 860 (1900).
[2]) Baeyer und Villiger, B. *32*, 3629 (1899); Wallach, A. *323*, 331 (1902).
[3]) Blaise und Koehler, C. r. *148*, 1772 (1909).

im Vakuum das ε-Lacton vom Sdp.$_{10}$ 114 — 115° erhielten. Kochten sie dagegen die ε-Oxysäure, anstatt sie zu destillieren, mit 50%iger Schwefelsäure, welches Verfahren, wie bei den γ-Lactonen erwähnt wurde, dort zu fast quantitativen γ-Lactonausbeuten führt, so wurde auch ein Lacton erhalten. Dieses erwies sich aber als ein γ-Lacton, als n-Butyl-γ-Butyrolacton



$C_4H_9 — CH — CH_2 — CH_2$

E. ζ-Lactone.

Bei der Oxydation des Suberons mit Sulfomonopersäure erhielten Baeyer und Villiger[1]) ein Rohprodukt, das bei der Veresterung den Äthylester der ζ-Oxy-önanthsäure liefert. Die Ausbeute an öligem Rohprodukt, das durch Jodwasserstoff in ζ-Jodönanthsäure überging, während es bei der Verseifung die ölige Oxysäure, für die ein krystallisiertes Zinksalz charakteristisch ist, liefert, betrug nur etwa 10% d. Th. Baeyer und Villiger nehmen an, daß das erhaltene Produkt aus dem ζ-Lacton bestand.

Im Gegensatz dazu haben später Blaise und Koehler[2]) die Existenz der ζ-Lactone bestritten und den Abstand der Hydroxylgruppe bei den ε-Oxysäuren als den äußersten bezeichnet, bei dem noch die Bildung normal gebauter Lactone möglich ist. Als Stütze dieser Angabe betrachten sie die von ihnen festgestellte Tatsache, daß die Nonanol(7)säure(1) im Gegensatz zu der im Parallelversuch angewandten Octanol(6)säure(1) bei der Destillation unter 25 mm Druck unzersetzt bei 204° überdestilliert, ohne eine Spur eines Lactons zu bilden. Man muß jedoch die aus diesem Ergebnis gezogene allgemeine Folgerung als zu weitgehend betrachten, da es doch entschieden über das Ziel hinausgeht, wenn die Existenz einer Körperklasse nur deshalb bestritten wird, weil es nicht gelingt, sie auf einem in anderen günstigeren Fällen mit Erfolg durchführbaren Wege darzustellen. Solange die Versuche von Baeyer und Villiger über das ζ-Lacton der ζ-Oxyönanthsäure nicht widerlegt sind, darf man daher die Existenz dieses Lactons als nachgewiesen ansehen. Als einzige Bildungsweise der ζ-Lactone ist demnach die Oxydation cyclischer Ketone vom Typus des Suberons mit Caroscher Säure zu nennen. Die dabei erhaltene geringe Ausbeute und die Versuche von Blaise und Koehler darf man aber als ein Anzeichen betrachten, daß der 8-Ring der ζ-Lactone die äußerste Grenze für das Eintreten des Lactonringschlusses darstellt, wenigstens für die Lactone der gesättigten, nicht substituierten Oxyfettsäuren.

II. Reaktionen der Lactone und Verwendung der Lactone bei präparativen Arbeiten.

A. Verhalten der Lactone gegen Wasser, Alkohole, Basen, Säuren.

Das Verhalten der Lactone gegen Wasser ist zum Teil schon bei den Bildungsweisen erwähnt worden. β-Lactone, die sich aus den β-Oxysäuren

[1]) Baeyer und Villiger, B. *33*, 862 (1900).
[2]) Blaise und Koehler, C. r. *148*, 1772 (1909).

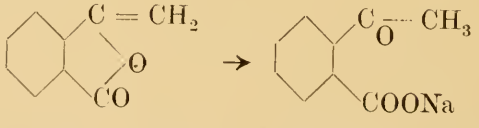
durch Wasserabspaltung nicht darstellen lassen, gehen in wäßriger Lösung allmählich vollständig in die β-Oxysäuren über, doch ist der β-Lactonring häufig so beständig, daß beim Abdampfen der wäßrigen Lactonlösung das unveränderte β-Lacton zurückgewonnen wird, wofür das β-Lacton der *as.* Dimethyläpfelsäure[1]) ein Beispiel ist. Durch Zusatz von Alkalien geht dasselbe aber momentan, beim Abdampfen mit Salzsäure langsam in die Dimethyläpfelsäure über, woraus auch der beschleunigende Einfluß der Wasserstoffionen ersichtlich ist. In anderen Fällen, beim Propio- und Isobutyrolacton war die Reaktionsgeschwindigkeit der Aufspaltung in neutraler wie in salpetersaurer Lösung nach Messungen von H. Johansson[2]) genau dieselbe, in anderen Fällen, beim α-Methyl- und α-Äthyl-β-butyrolacton jedoch war nach Messungen desselben Autors die Wasserstoffionenkatalyse wieder sehr merklich, schon beim *n*-Butyro-β-Lacton waren geringe Anzeichen von Wasserstoffionenkatalyse zu erkennen[2]).

Bei den γ-Lactonen führt auch in saurer Lösung die Hydrolyse zu Gleichgewichten, die stark nach der Seite des Lactons liegen, durch Zusatz der äquivalenten Alkalimengen tritt aber leicht Aufspaltung unter Bildung der Salze der Oxysäuren ein.

Bei den δ-Lactonen liegt das Gleichgewicht schon etwas mehr nach der Säure hin verschoben. Während z. B. das γ-Butyrolacton, das von den γ-Lactonen die größte Neigung zur Wasseraufnahme besitzt, in wäßriger 1%iger Lösung bei 100° zu 20% in Oxysäure, kohlenstoffreichere γ-Lactone, wie das γ-Valerolacton, dagegen unter diesen Umständen weit weniger (beim γ-Valerolacton nur 6,6%) Oxysäure liefern, liegt das Gleichgewicht beim δ-Caprolacton nach einstündigem Kochen mit dem doppelten Volum Wasser (also in sehr viel konzentrierterer Lösung) bei 35% Oxysäure (Wolff[3])).

Daß bei den ε-Lactonen in den wäßrigen Lösungen wie bei den β-Lactonen völlige Verseifung eintritt, wurde bei den Bildungsweisen schon angedeutet, Messungen liegen hier nicht vor.

β,γ- oder γ,δ-ungesättigte γ-Lactone gehen durch Basen nicht in Salze von Oxysäuren, sondern in solche der γ-Ketonsäuren über, Angelicalactone in Salze der Lävulinsäure. Methylenphthalid (als $\Delta\gamma,\delta$-Lacton) in Salze der Phthalonsäure:



Durch konzentrierte wäßrige Halogenwasserstoffsäuren gehen die Lactone in die Halogencarbonsäuren über, durch Ammoniak, Hydrazine und Amine entstehen Säureamide und Säurehydrazide von Oxysäuren, doch tritt nicht immer Reaktion ein; so sind die Cumarine z. B. beständig gegen Ammoniak, die Amide der Oxysäuren lassen sich bei γ- und δ-Lactonen in Imide (Lactame) überführen[4]).

Gegen Alkohole sind die Lactone beständig, jedoch nur bei Abwesenheit von Säuren oder Basen. Durch Alkohole bei Gegenwart

[1]) Baeyer und Villiger, B. *30*, 1956 (1897).
[2]) H. Johansson, B. *55*, 651 (1922). [3]) Wolff, A. *216*, 137 (1883).
[4]) H. Meyer, M. *20*, 717 (1899); H. Staudinger und R. Endle, A. *401*, 275 (1913).

von Halogenwasserstoffsäuren können die Lactone in die Ester der Halogenfettsäuren überführt werden[1]), manchmal entstehen dabei aber auch die Ester der Oxysäuren[2]). Gegenüber alkoholischem Alkali und Alkoholat in alkoholischen Lösungen verhalten sich die Lactone sehr verschieden, wofür einige Beispiele angeführt werden mögen: Butyrolacton geht durch Alkoholatlösung zum Teil in γ-alkoxybuttersaures Natrium über[3]), bei $\Delta\gamma,\delta\delta$-Lactonen wurde je nach den Versuchsbedingungen entweder Bildung der Salze oder der Ester der δ-Ketonsäuren beobachtet[4]), wieder in anderen Fällen bei in β-Stellung vollkommen substituierten β-Lactonsäuren tritt bei der Einwirkung von wäßrigen Alkalien (mehr als 1 Mol.[5])), oder von alkoholischer Salzsäure[6]) ein Zerreißen der Kohlenstoffkette ein, ein entsprechendes Verhalten wurde auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali in der δ-Lactonreihe bei $\Delta\gamma,\delta$-Lactonen beobachtet[4]). In anderen Fällen dagegen vermag Alkoholat Kondensationsreaktionen an der der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppe einzuleiten. So erhielt R. Fittig[7]) aus γ-Valerolacton, γ-Caprolacton und γ-Butyrolacton, Divalolacton, Dihexolacton und Dibutolacton, indem das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eines Moleküls mit den Wasserstoffatomen der α-Methylengruppe eines zweiten Moleküls unter Wasserbildung und Kondensation zweier Moleküle austritt.

B. Reaktion der Lactone mit metallorganischen Verbindungen.

Während Zinkdialkyl bei der Einwirkung auf γ-Lactone der Fettreihe wie Natriumalkoholat unter Bildung von Divalo- und Dibutolacton einwirkt, die in der aliphatischen Reihe von Granichstädten und Werner[8]) als Beispiele untersucht wurden, ist es auf Phthalid ohne Einwirkung. Die Einwirkung von Grignardschen Verbindungen auf aliphatische γ-Lactone (Butyrolacton[9]), Tetraacetyl-gluconsäurelacton[10])) und auf aromatische δ-Lactone (Cumarin[11]), Phthalsäureanhydrid[12])) wird im Kapitel über metallorganische Verbindungen behandelt.

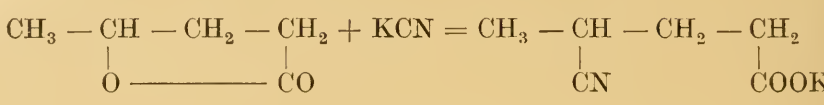
C. Einwirkung von Cyankalium auf γ-Lactone.

Die Reaktion der γ-Lactone mit Cyankalium unter Bildung von Kaliumsalzen der γ-Cyan-carbonsäuren vollzieht sich erst bei hoher Temperatur.

---

[1]) J. Bredt, B. *19*, 513 (1886). [2]) Cramer, B. *31*, 2813 (1898).
[3]) Ström, A. *267*, 200 (1892).
[4]) H. Staudinger und R. Endle, A. *401*, 266 (1913).
[5]) Meldrum, Soc. *93*, 598 (1908). [6]) E. Ott, A. *401*, 167 (1913).
[7]) Wislicenus, A. *233*, 113 (1886); R. Fittig, A. *256*, 50 (1890); A. *267*, 186 (1892); Rasch, A. *256*, 126 (1890); Dubois, A. *256*, 134 (1890); Ström, A. *267*, 191 (1892); J. pr. [2] *48*, 209 (1893). Vgl. auch H. Erdmann, A. *228*, 183 (1885).
[8]) Granichstädten und Werner M. *22*, 326 (1901).
[9]) Henry, C. r. *143*, 1221 (1906); Ref. C. *1907*, I, 708.
[10]) Paal und Hörnstein, B. *39*, 1361, 2863 (1906).
[11]) J. Houben, B. *37*, 489 (1904).
[12]) Bauer, B. *37*, 735 (1906); Pickles und Weizmann, Ch. N. *90*, 746 (1904); Aliphatische Dicarbonsäureanhydride: Houben und Hahn, B. *41*, 1580 (1908); O. Diels und M. Reinbeck, B. *43*, 1273, 1278 (1910)

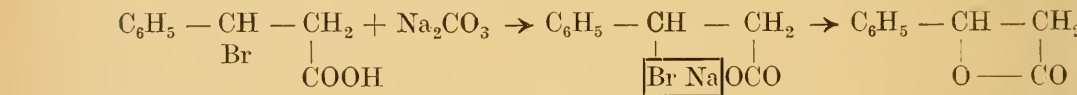
Sie wurde von Wislicenus[1]) beim Phthalid und Valerolacton, bei den α,α-Dialkyl-butyrolactonen von Blaise[2]) und von Blanc[2]) untersucht:



D. Pyrogene Spaltung bei β-und γ-Lactonen. (Präparative Methoden zur Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Ketenen, Kohlensuboxyd.)

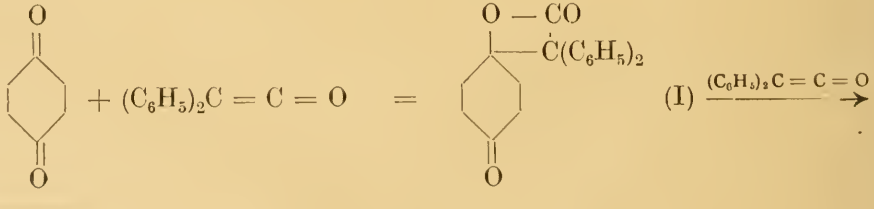
1. Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Schon vor der Auffindung der ersten β-Lactone durch A. Einhorn[3]) nahm Emil Erlenmeyer sen.[4]) β-Lactone als nach seiner Ansicht nicht existenzfähige Zwischenprodukte bei der von ihm untersuchten Zersetzung der Phenyl-β-brompropionsäure in Bromnatrium und Styrol an, die unter dem Einfluß von Natriumcarbonatlösung erfolgt:



Die Annahme eines solchen, bei β-Lactonen sehr allgemein erfolgenden Reaktionsverlaufes ist seither in zahlreichen anderen Fällen beobachtet worden und kann zur Gewinnung verschiedener auf anderen Wegen nur viel umständlicher zugänglicher Verbindungen als präparative Methode Verwendung finden.

So erhält man aus Diphenylketen und Chinonen (Chinon, p-Xylochinon) bei Anwendung eines Überschusses von Keten direkt beim Stehen der Komponenten in Benzol-Petrolätherlösung die gefärbten chinoiden Kohlenwasserstoffe vom Typus des Tetraphenyl-chinodimethans (Tetraphenyl-paraxylylens) (II), unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd[5]). Bei vorsichtigem Arbeiten unter Anwendung eines Chinonüberschusses kann als Zwischenprodukt ein Mono-β-lacton (I) isoliert werden, dagegen kein Dilacton:



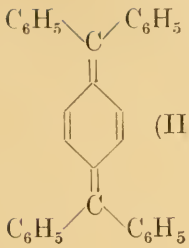
[1]) Wislicenus, A. *233*, 113 (1886).

[2]) Blaise, Bl. [3], *29*, 335 (1903); C. r. *124*, 89 (1897); Blanc, Bl. [3], *33*, 886, 904 (1905); C. r. *138*, 579 (1904); C. r. *141*, 203 (1905).

[3]) A. Einhorn, B. 16, 2208 (1883).

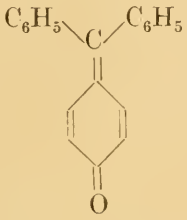
[4]) Emil Erlenmeyer sen., B. *13*, 303 (1880).

[5]) H. Staudinger, B. *41*, 1355 (1908).



(II) + 2 CO_2

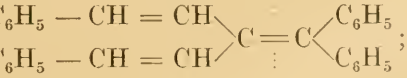
Durch vorsichtiges Erhitzen des β-Lactons I auf 100—110° im Vakuum kann man auch das Diphenyl-chinomethan III isolieren, das bei dem oben wiedergegebenen Reaktionsverlauf vermutlich als Zwischenprodukt angenommen werden kann:

III. 

Da das Diphenylketen durch das vom Azibenzil ausgehende Darstellungsverfahren von G. Schroeter[1]) sehr bequem zugänglich geworden ist, können das Diphenyl-chinomethan (Fuchson) und das Tetraphenyl-paraxylylen auf diesem Wege ebenso bequem dargestellt werden, wie auf dem von Baeyer und Villiger[2]) und von Bistrzycki[3]) für das Fuchson, sowie von Thiele und Balhorn[4]) für das Tetraphenyl-p-xylylen angegebenen Wege durch Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid an p-Oxy-benzoesäureester und an Terephthalsäureester.

2. Darstellung offener Fulvene.

Eine andere Klasse von gelbgefärbten Kohlenwasserstoffen, die als **offene Fulvene** bezeichnet werden können, wurden in entsprechender Weise aus Diphenylketen und ungesättigten Ketonen vom Typus des Dibenzalacetons und des Dicinnamylidenacetons dargestellt[5]), auf anderen Wegen ist von dieser Körperklasse nur ein aliphatischer, nicht gefärbter Kohlenwasserstoff, das 2,4,6-Trimethyl-heptatrien, erhalten worden[6]). Bei der Anlagerung des Diphenylketens wurden die als Zwischenprodukte entstehenden β-Lactone nicht isoliert. Da die Ausbeute in manchen Fällen eine fast quantitative ist, kann das Verfahren als präparative Darstellungsmethode Verwendung finden. Die Verbindungen besitzen folgende Formeln:

I. 

---

[1]) G. Schroeter, B. *42*, 2346 (1909); vgl. dazu die Vorschrift zur Darstellung von Diphenylketen im Kapitel „Aldehyd- und Ketongruppe".

[2]) Baeyer und Villiger, B. *36*, 2792 (1903).

[3]) Bistrzycki, B. *36*, 2333 (1903).

[4]) J. Thiele und Balhorn, B. *37*, 1463 (1904).

[5]) H. Staudinger, B. *41*, 1493 (1908).

[6]) Th. v. Fellenberg, B. *37*, 3580 (1904).

II. $\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CH=CH \\ C_6H_5-CH=CH-CH=CH \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$

Die Vereinigungsstelle der beiden Komponenten ist durch einen Strich kenntlich gemacht.

Darstellung von γ-Diphenylmethylen-α,ε-Diphenylpentadien (I). 5.17 g Diphenylketen-Chinolin (das leicht durch Vereinigung von 1 Mol. Diphenylketen mit 1 Mol. Chinolin in Äther-Petroläther-lösung als gelbliches Pulver vom Schmp. 120—121° erhalten wird[1]) reagieren mit 4.8 g Dibenzalaceton beim Erhitzen auf 120° im Wasserstoffstrom unter starker Kohlendioxydentwicklung. Die Verbindung (Formel I) bleibt nach Auskochen der dunkel gefärbten Schmelze mit etwas Äther zur Entfernung des Chinolins fast rein zurück. Die Ausbeute beträgt 8 g. Zur Reinigung kann die Verbindung aus Eisessig, Aceton oder Essigester umkrystallisiert werden. Schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 173—174°.

Darstellung von γ-Diphenylmethylen-α,ε-distyryl-pentadien (II). Aus Dicinnamylidenaceton und Diphenylketen beim Kochen in Toluollösung. Nach Abdampfen des Toluols wird der Rückstand mit Eisessig behandelt, wobei der Kohlenwasserstoff als gelbe Krystallmasse vom Schmp. 150—151° zurückbleibt. Aus Benzol krystallisiert der Kohlenwasserstoff mit 1½ Mol. Krystallbenzol.

3. Darstellung von Dialkylketenen[2]).

In ganz entsprechender Weise wie die β-Lactone zersetzen sich auch die Dialkylmalonsäureanhydride, deren Darstellungsweise schon auf S. 483 mitgeteilt wurde. Da auf diesem Wege die Ketene leicht in ganz reinem Zustand und in guten Ausbeuten gewonnen werden können, ist das Verfahren zur Darstellung geeigneter als die ursprüngliche Methode der Einwirkung von Zinkspänen auf α-Brom-β,β-dialkylfettsäurechloride[3]) in Lösungen, bei denen die Abtrennung des Lösungsmittels bei der Gewinnung der reinen Dialkylketene Schwierigkeiten bereitet. Die Darstellungsmethode für das Dimethylketen aus Dimethylmalonsäureanhydrid ist im Kapitel „Aldehyd- und Ketongruppe" beschrieben, so daß es hier genügt, darauf hinzuweisen. Die Darstellung des Diäthylketens aus Diäthylmalonsäureanhydrid erfolgt in ganz entsprechender Weise.

4. Darstellung von Kohlensuboxyd.

Diacetylweinsäureanhydrid und Acetoxymaleinsäureanhydrid zersetzen sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung von Kohlenoxyd und Kohlensuboxyd (neben Kohlendioxyd als Produkt von Nebenreaktionen). Als Zwischenprodukt dieser pyrogenen Zersetzung der den γ-Lactonen entsprechenden Anhydride kann das Acetylendicarbonsäureanhydrid angenommen werden[4]), dessen Zerfall an den Zerfall der Dialkylmalonsäureanhydride erinnert.

$$\begin{matrix} CH_3-CO-O-CH\!<\!\begin{matrix} CO \\ O \end{matrix} \\ CH_3-CO-O-CH\!<\!\begin{matrix} \\ CO \end{matrix} \end{matrix} \rightarrow 2\,CH_3COOH + \left[\begin{matrix} C\!<\!\begin{matrix} CO \\ O \end{matrix} \\ \| \\ C\!<\!\begin{matrix} \\ CO \end{matrix} \end{matrix}\right] \rightarrow C_3O_2 + CO$$

Diacetylweinsäureanhydrid

[1]) H. Staudinger, A. *356*, 105 (1907).
[2]) H. Staudinger und E. Ott, B. *41*, 2208 (1908).
[3]) H. Staudinger und H. W. Klever, B. *39*, 868 (1906); B. *40*, 1149 (1907).
[4]) E. Ott, B. *47*, 2388 (1914).

Da das Diacetylweinsäureanhydrid aus Weinsäure, Essigsäureanhydrid und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure sehr einfach und in guten Ausbeuten gewonnen werden kann und auch die Ausbeuten an Kohlensuboxyd mehr als 40% d. Th. betragen, ist dieser Weg als Darstellungsmethode für das Kohlensuboxyd geeignet, um so mehr als das so dargestellte Präparat infolge der Abwesenheit von Verunreinigungen beständiger ist, als das nach dem Verfahren von O. Diels und Meyerheim[1]), das von A. Stock und H. Stoltzenberg verbessert wurde[2]), aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd dargestellte Kohlensuboxyd, dessen Haltbarkeit durch die Anwesenheit von geringen Mengen flüchtiger Phosphorverbindungen sehr stark beeinträchtigt wird. Außerdem sind die Ausbeuten bessere und die Ausgangsmaterialien billiger. Zur Darstellung wurde von E. Ott und K. Schmidt[3]) der durch die Abbildung 21 wiedergegebene Apparat verwendet, bei dem etwa 30—40 g Kohlensuboxyd in einer Portion dargestellt werden können:

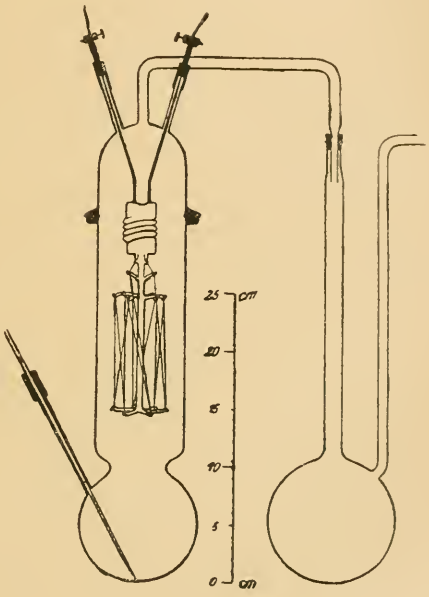


Abb. 21.

Darstellung von Kohlensuboxyd aus Diacetylweinsäureanhyd.id. In den am besten aus Jenaer Glas angefertigten Zersetzungskolben, in den eine Siedekapillare seitlich direkt in den Rundkolben von etwa ½ l Inhalt eingeführt wird, füllt man 250 g Diacetylweinsäureanhydrid[4]) (mit Benzol gewaschenes und scharf im Vakuum bei 60—80° getrocknetes Rohprodukt vom Schmp. 120 bis 130°). Der Helm wird mit Hilfe eines Gummiringes, wie er zum Sterilisieren von Nahrungsmitteln gebräuchlich ist, dicht aufgesetzt und die durch die Abbildung wiedergegebene erste, nur mit Eis gekühlte, Vorlage angeschlossen. An diese schließt sich eine aus sehr weitem Rohr bestehende U-Röhre, die an der Biegung zu einer kleinen Birne erweitert ist und mit flüssiger Luft gekühlt wird. Die ganze Apparatur wird mit Hilfe einer sehr schnell arbeitenden Kapsel-Luftpumpe (nach Gaede, Lieferant: Firma E. Leybold in Köln, vgl. Abb. 455, S. 552 im I. Bande) dauernd, auch bei starker Kohlenoxydentwicklung, unter 10—15 mm evakuiert gehalten. Es wird dann der aus 1½—2 m Platindraht von 0,3 mm Durchmesser bestehende Hitzdraht durch den der Lichtleitung entnommenen auf 4—5 Ampere zu regulierenden Strom zur kräftigen Rotglut gebracht und das Anhydrid durch ein gegen 200° heißes Öl- oder Salzbad (10 T. KNO_3 + 8,5 T. $NaNO_2$. Schmp. 135°, bis gegen 450° benutzbar) allmählich über den Hitzdraht destilliert. Es soll dabei nur wenig unzersetzt durchgehen, das sich im Helm wieder krystallinisch abscheidet. Das die Pumpe verlassende Kohlenoxyd wird durch Einleiten in die Flamme eines Bunsenbrenners unschädlich gemacht. An der Kohlenoxydflamme kann der regelmäßige Gang der Zersetzung beobachtet werden. In der U-Röhre verdichtet sich fast alles Kohlensuboxyd, kleine in der Essigsäure der ersten Vorlage gelöste Mengen werden nach Beendigung der Zersetzung übergetrieben, was durch kurzes Einstellen in Wasser von Zimmertemperatur erreicht wird.

---

[1]) O. Diels und Meyerheim, B. *40*, 355 (1907).
[2]) A. Stock und H. Stoltzenberg, B. *50*, 498 (1917).
[3]) E. Ott und K. Schmidt, B. *55*, 2126 (1922).
[4]) A. Wohl und Österlin, B. *34*, 1144 (1901).

Das in der U-Röhre angesammelte Gemisch von Kohlensuboxyd, Kohlendioxyd und Essigsäure wird im Vakuum fraktioniert, wobei besonders sorgfältig auf das Abtrennen der letzten Spuren von Essigsäure zu achten ist. Sehr bequem ist es, nach den Angaben von Stock und Stoltzenberg dabei dauernd durch Beobachtung der Tensionen den Fortgang der Fraktionierung zu verfolgen, wodurch besonders der Punkt genau festzustellen ist, bei dem alles Kohlendioxyd abdestilliert ist. Man hält dazu das Reaktionsgemisch solange auf —115 bis —110°, unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage, bis die Tension, die an einem Manometer abgelesen wird, nur noch einige Millimeter beträgt. Das abdestillierte Kohlendioxyd wird in der gleichen Weise nochmals fraktioniert. In ähnlicher Weise wird das Kohlensuboxyd von der Essigsäure abgetrennt, indem das Gemisch so lange auf etwa —80 bis —75° gehalten wird, bis alles Suboxyd in die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage übergegangen ist und die Tension nur noch einige Millimeter beträgt.

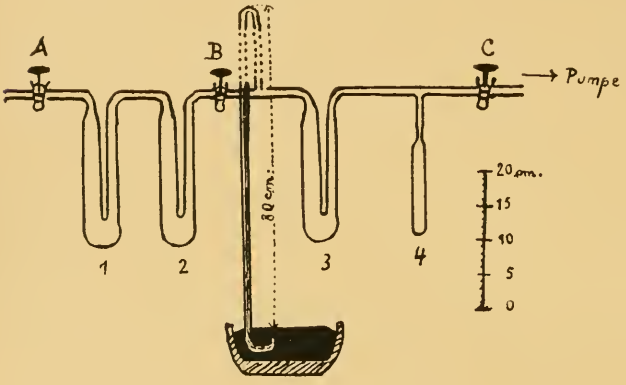


Abb. 22.

Für die Ausführung der Fraktionierung ist, entsprechend den Angaben von Stock und Stoltzenberg, der nebenstehend skizzierte Apparat (Abb. 22) sehr geeignet. Das bei der Darstellung in einer den Vorlagen 1,2,3 entsprechenden Vorlage unter Kühlung mit flüssiger Luft kondensierte Gemisch von Kohlensuboxyd, Kohlendioxyd und Essigsäure wird langsam in der oben angegebenen Weise durch den Hahn A nach Vorlage 1 fraktioniert, so, daß sicher alles Kohlendioxyd und nur ein kleiner Teil des Suboxyds sich in Vorlage 1 befindet.

Dann wird die Destillation durch Kühlung der die Hauptmenge des Suboxyds und die Essigsäure enthaltenden Vorlage mit flüssiger Luft unterbrochen, der Hahn A geschlossen und während 1 noch mit flüssiger Luft gekühlt wird, die Apparatur durch C mit der Kapselpumpe auf weniger als ½ mm evakuiert, dann der Hahn C geschlossen und die in der Vorlage 1 befindliche Kohlensäure sorgfältig unter Benutzung von 2 und 3 nach der Tensionsmethode fraktioniert. Ist alle Kohlensäure nach doppelter Fraktionierung in 3, so wird B geschlossen und von 3 die Kohlensäure zum drittenmal direkt in die Pumpe abdestilliert unter Öffnen von C. Etwa in 2 und 3 bleibende Reste von Suboxyd werden wieder in 1 gesammelt (nach dem Schließen von C).

Alsdann wird aus der bis dahin mit flüssiger Luft gekühlten Hauptfraktion das Suboxyd in derselben Weise durch A nach 1 überfraktioniert und schon möglichst von der Essigsäure getrennt. Es wird wieder nach beendeter Destillation A geschlossen, durch C erneut auf weniger als ½ mm evakuiert und nach Schließen von C das Suboxyd durch dreimalige Fraktionierung in der oben für das Kohlendioxyd angegebenen Weise gereinigt, nach der letzten Fraktionierung in 4 gesammelt und durch Abschmelzen von 4 eingeschmolzen. Vorbedingung für das Arbeiten nach der Tensionsmethode sind absolut dicht schließende Hähne A, B, C, vor allem natürlich A und C. Es werden daher nur Hähne mit Quecksilberdichtung verwendet.

Die Ausbeute an einem mehrere Monate haltbaren Kohlensuboxyd beträgt etwa 32 g. Je sorgfältiger die letzten Reste von Essigsäure abfraktioniert werden, um so haltbarer ist das Präparat. Ebenso ist absoluter

Feuchtigkeitsausschluß für die Haltbarkeit erforderlich. Da Phosphorpentoxydtrockenröhren als Abschlußröhren zwischen C und der Pumpe nicht verwendet werden dürfen, schaltet man zweckmäßig während der ganzen Fraktionierung bis nach dem Einschmelzen zwischen C und die Pumpe eine mit flüssiger Luft dauernd gekühlte leere Vorlage von der Form 1, 2, 3 ein, die ebenso sicher wie eine Phosphorpentoxydtrockenröhre jeden Feuchtigkeitszutritt durch C unmöglich macht.

E. Reduktion der Lactone.

Bekanntlich ist die freie Carboxylgruppe nur in wenigen Ausnahmefällen, z. B. eine bei der Oxalsäure, direkt durch mäßig stark wirkende Reduktionsmittel reduzierbar. Dagegen sind die Derivate, Anhydride, Säurechloride, Ester, Amide leichter reduzierbar und auch die Lactone lassen sich bereits durch Anwendung von Natriumamalgam reduzieren, wobei Aldehydalkohole erhalten werden, d. h. die Carboxylgruppe zur Aldehydgruppe reduziert wird. Die Bedeutung, die diese Methode vor allem bei den synthetischen Arbeiten in der Zuckergruppe erlangt hat, ist an verschiedenen Stellen dieses Handbuches unter Aufnahme zahlreicher Beispiele gewürdigt worden, so daß es hier genügt, darauf zu verweisen:

Vgl. Kapitel Reduktion, Bd. II, S. 192, 242, 247.
„ „ Aldehyd- und Ketongruppe, vorl. Bd. S. 468, 469, 471.
„ „ Kohlehydrate, vorl. Bd. S. 184 u. 194.

III. Methoden der Konstitutionsermittlung bei Lactonen.

Die Erkennung von Lactongruppen wird auf Grund ihrer Reaktionen gegenüber Wasser, Basen und Säuren, wozu bei den β-Lactonen noch das Verhalten bei der pyrogenen Zersetzung hinzukommt, wohl selten Schwierigkeiten bereiten. Über die Methoden der Feststellung der Lage von Doppelbindungen innerhalb des Lactonringes ist schon bei der Besprechung der beiden Angelicalactone auf Grund der Arbeiten von Thiele berichtet worden (vgl. Abschnitt 1 g. Darstellung von ungesättigten Lactonen, S. 493, 494).

Viel schwieriger dagegen ist die schon bei der Besprechung der Darstellung von γ-Lactonen aus γ-Aldehyd und -Ketonsäuren (Abschnitt I. B. c., S. 487) kurz erwähnte Frage nach der Konstitution der γ-Aldehyd- und Ketonsäuren, bei denen in manchen Fällen infolge der Oxo-Cyclo Desmotropie die tautomeren γ-Lactone vorliegen können. Es wurde dort bereits darauf hingewiesen, daß in neuester Zeit sich hierbei die rein physikalische Methode der Refraktionsbestimmung als zuverlässig erwiesen hat, während rein chemische Methoden hier nicht zum Ziel führen. Die Refraktions- und Absorptionsmethoden ihrerseits konnten bei einer ähnlichen Tautomeriefrage auf ihre Zuverlässigkeit in solchen Fällen von Oxo-Cyclo Desmotropie erprobt werden, nämlich bei der Konstitutionsfeststellung der Chloride von γ-Dicarbonsäuren, die als Dichlor-γ-lactone vorliegen können.

Diese Konstitutionsfrage, die seit längerer Zeit bei Chloriden vom Typus des Succinyl- und Phthalylchlorids erörtert wurde und lange eine sehr widersprechende, meistens unrichtige Beurteilung erfuhr, wurde ohne Heran-

ziehung der Refraktions- und Absorptionsmethode von E. Ott aufgeklärt[1]), die dabei erhaltenen Resultate wurden bald darauf durch Anwendung der genannten Methoden bestätigt[2]). Die diesen beiden physikalischen Methoden entsprechende Methode der Bestimmung der Molekularvolumina hatte ebenfalls in zwei Fällen[1]) (beim Chlorfumar-Chlormaleinsäurechlorid und beim gewöhnlichen Phthalylchlorid) richtige Ergebnisse geliefert, ist aber in anderen Fällen nicht anwendbar, nämlich wenn die Substanz unter beginnender Zersetzung unter Atmosphärendruck siedet und die Bestimmung dieser für die Methode sehr wichtigen Konstante dadurch ungenau oder ganz unmöglich wird. Dagegen ist bei diesen Säurechloriden von γ-Dicarbonsäuren eine ganz außerordentliche Abnahme der Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome erkennbar, sobald das Dichlorid in der tautomeren Form des Dichlor-γ-lactons vorliegt. Auf diese Beobachtung ließ sich in der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Umsatz mit Basen (Anilin) oder Alkoholen (Methylalkohol) eine physikalisch-chemische Methode zur Konstitutionsermittlung gründen, die bisher in keinem der untersuchten Fälle versagt hat. Zur Untersuchung nach der Methode gelangten die folgenden Paare von isomeren Dichloriden und γ-Lactonen: Chlorfumar-Chlormaleinsäurechlorid, Dibromfumarsäurechlorid-Dibrommaleinsäurechlorid und das Paar der beiden Dichloride der *o*-Phthalsäure.

Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen Anilin werden die Chloride in Benzollösungen mit 4 Mol. Anilin vermischt, so daß nach dem Vermischen die Lösung in bezug auf die Chloride $\frac{n}{50}$ ist ($^1/_{1000}$ Mol.-Gew. des Dichlorids in Grammen gelöst in 100 ccm der Mischung). Nur *bei den echten Säurechloriden* entsteht momentan eine Fällung von Anilinchlorhydrat, die zur Feststellung des quantitativ verlaufenen Umsatzes sogleich im Goochtiegel abgesaugt und mit trocknem Äther ausgewaschen wird. Nach 12stündigem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure wird gewogen und alsdann durch Waschen mit Wasser das Anilinchlorhydrat von stets mitgerissenem Anilid getrennt. Das nach dem Trocknen bei 100° im Tiegel bleibende Anilid wird gewogen und aus der Differenz beider Wägungen ergibt sich die Menge des Anilinchlorhydrates als Maß des Umsatzes. Sie wird infolge eines konstanten analytischen Fehlers der Methode stets um etwa 3% zu niedrig gefunden, beträgt daher nur 97% der berechneten.

Beim Vorliegen der γ-Lactonform entsteht nur ganz allmählich eine Trübung beim Zusatz des Anilins, die für den auch hier langsam eintretenden Reaktionsverlauf erforderlichen Reaktionszeiten sind von Fall zu Fall verschieden. Beim reaktionsfähigsten der untersuchten lactoiden Chloride, dem *as.* Phthalylchlorid war der Umsatz nach etwa 30 Stunden bei etwa 20° beendet, beim reaktionsträgsten, dem Chlormaleinsäurechlorid, erst nach etwa 16 Tagen, im ersten Fall war die erste Trübung nach 2 Minuten, im zweiten nach 2 Stunden erkennbar.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Methylalkohol gründet sich auf die Bestimmung des bei der Esterbildung aus Chlorid und Alkohol entstehenden Chlorwasserstoffes und wird am bequemsten auf titrimetrischem Wege gelöst. Als Lösungsmittel dient dabei Methylalkohol selbst, in dem die zu untersuchenden Dichloride zu $\frac{n}{5}$-Lösungen gelöst werden. Zur Bestimmung der gebildeten Säure wird unmittelbar nach der Auflösung ein aliquoter Teil herauspipettiert und in Wasser einfließen lassen, so daß sich etwa unverändertes Chlorid zusammen mit dem gebildeten Ester als un-

[1]) E. Ott, A. *392*, 245 (1912).

[2]) K. v. Auwers und M. Schmidt, B. *46*, 457 (1913). J. Scheiber, B. *46*, 2366 (1913).

lösliches Öl abscheidet, das durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform entfernt werden muß. Die wäßrige Lösung wird alsdann mit n 10-Barytwasser und Phenolphthalein als Indikator titriert. Bei echten Dicarbonsäurechloriden wie Succinylchlorid, Chlorfumar- und Dibromfumarsäurechlorid sowie dem *symm.* Phthalylchlorid zeigt die sogleich nach dem Lösen vorgenommene Titration den quantitativ verlaufenen Umsatz an, beim Dibrommaleinsäurechlorid dagegen war er nach 2 Stunden, beim *asymm.* Phthalylchlorid nach 8—10 Stunden, beim Chlormaleinsäurechlorid nach 50 Stunden beendet. Aus den in geeigneten Zeitabständen vorgenommenen Titrationen lassen sich bei Konstanthaltung der Temperatur daher die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten lactoider Dicarbonsäurechloride bestimmen, z. B. wurde die Konstante des *as.* Phthalylchlorids bei 20° zu 0,003 gefunden[1]).

Wie bereits erwähnt wurde, sind die durch die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Dichloride gegen Anilin und Methylalkohol ausgeführten Konstitutionsermittlungen bald darauf durch die Methoden der Refraktions- und Absorptionsmessung bestätigt und ergänzt worden. Bei der Refraktionsmethode ergeben die echten Säurechloride infolge der Exaltationen für die Molekularrefraktionen Werte, die über die berechneten Zahlen hinausgehen. Bei den Lactonen gehen die Werte zwar ebenfalls infolge der Exaltationen über die Werte der für die Lactonformel berechneten Werte hinaus, sie bleiben aber in der Regel hinter den für die Säurechloridformel errechneten noch beträchtlich zurück. Näheres über die Berechnung der Molekularrefraktionen ist aus dem Werk: Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen (1912) und der ausführlichen Monographie von Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch (Leipzig 1911) zu ersehen.

Bei der Absorptionsmethode zeigt das echte Säurechlorid als die ungesättigtere Verbindung mit zwei Carbonylgruppen gegenüber dem Lacton mit nur einer Carbonylgruppe stärkere Lichtabsorption im ultravioletten Teil des Spektrums. Die sich daraus ergebenden starken Unterschiede im Absorptionsvermögen gehen deutlich aus den von verschiedenen Autoren aufgenommenen Kurven für die Absorption solcher Paare von Tautomeren im ultravioletten Teil des Spektrums hervor, worauf hier nur durch Angabe des Ortes der veröffentlichten Kurventafeln hingewiesen werden möge[2]).

Auch bei der Konstitutionsaufklärung der γ-Aldehyd- und -Ketonsäuren hat sich die Absorptionsmethode[3]) wie die Methode der Refraktionsbestimmung[4]) bewährt.

---

[1]) E. Ott, B. *55*, 2114 (1922).
[2]) J. Scheiber, B. *46*, 2370 (1913); E. Ott, B. *55*, 2115 (1922).
[3]) A. Hantzsch und A. Schwiete, B. *49*, 222 (1916).
[4]) K. v. Auwers und H. Wissebach, B. *56*, 741 (1923).

Die Chinone

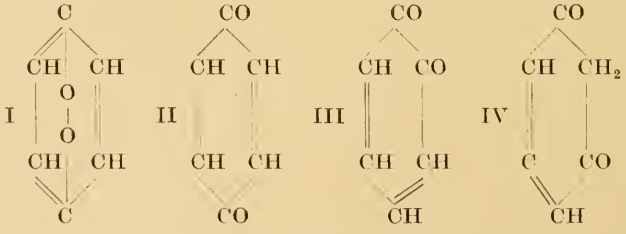
von

Prof. Dr. **J. Houben** in Berlin.

Einleitung.

Der Name Chinon ist von der Chinasäure abgeleitet, aus welcher Woskresensky[1]) 1838 in Liebigs Laboratorium durch Oxydation eine zunächst „Chinoyl" genannte Verbindung, das heutige p-Benzochinon, erhielt[2]).

Der prozentischen Zusammensetzung und dem Molekulärgewicht nach ist das Chinon aus dem Benzol durch Ersatz zweier Wasserstoff- mittels zweier Sauerstoffatome hervorgegangen zu denken, was zuerst durch Graebes[3]) Superoxydformel (I), dann durch die heute fast allgemein anerkannte Fittigsche[4]) Diketonformel (II) ausgedrückt wurde:



Während die erste noch die drei im Benzol angenommenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweist, zeigt die zweite nur noch zwei solcher Doppelbindungen und also nicht mehr aromatischen Charakter. Damit stimmen viele Tatsachen gut überein. Doch erweist sich im übrigen unsere heutige, vornehmlich am Studium der Kohlenwasserstoffe gereifte Strukturchemie der völligen Darstellung der bei vielen Chinonen

[1]) Woskresensky, A. *27*, 268 (1838).

[2]) Der Name Chinon rührt von Berzelius (Jahresb. *19*, 407) her; siehe auch Wöhler, A. *51*, 14 , Anm. 2 (1844).

[3]) Graebe, A. *146*, 1 (1868); Ztschr. f. Ch. N. F. *3*, 39 (1867).

[4]) Fittig, A. *180*, 23 (1875); vgl. Zincke, B. *6*, 137 (1873).

auftretenden chemischen Verhältnisse nicht mehr gewachsen[1]) und folglich auch die Fittigsche Formel als unzulänglich.

Während Graebes Anschauung die Formulierung eines o-, m- und p-Chinons erlaubt, läßt die Fittigsche eigentlich nur zwei Chinone, ein p- und ein o-Chinon, vorhersehen (II und III), indessen für ein m-Chinon nur ein Typus mit zwei benachbarten Doppelbindungen und einem gänzlich wasserstofffreien Kohlenstoffatom in Betracht kommen könnte (IV)[2]).

Dementsprechend sind m-Chinone nicht bekannt. Bezüglich der Darstellung m-chinoider Verbindungen muß jedoch auf wichtige Untersuchungen von Hantzsch und anderen Forschern[3]) verwiesen werden.

Haakh[4]) nimmt die Existenz von zwei verschiedenen Chinonformen, der benzoiden (Graebe) und der chinoiden (Fittig) an. Wenn man aber von den in der o-Reihe gemachten Beobachtungen auf die p-Reihe schließt, kommt nach Willstätter die Superoxydform nicht mehr in Betracht[5]).

Bezüglich der Anordnung des Stoffes sei bemerkt, daß Abteilung A die Darstellung der Chinone so weit behandelt, als Verbindungen mit unveränderten Chinoncarbonylen in Betracht kommen, während Abteilung B — Erkennungs-, Bestimmungs- und Charakterisierungsmethoden — sich auch mit Verbindungen befaßt, deren Chinoncarbonyle in Reaktion getreten sind.

Da die Darstellungsmethoden sich oft jedem einzelnen Fall anpassen, erwies sich häufig eine Zusammenfassung unter allgemeine Gesichtspunkte als nicht angängig oder unvorteilhaft. In solchen Kapiteln wurden die Darstellungsmethoden für die wichtigeren Verbindungen oder lehrreichere Beispiele einfach aneinander gereiht.

A. Darstellungsmethoden.

1. o-Chinone der Benzolreihe.

Obgleich schon Stenhouse[6]) ein Tetrabrom-o-benzochinon in Händen hatte, ist die Erkennung des Charakters dieser Verbindung und die Darstellung einiger anderer halogenierter o-Chinone der Benzolreihe erst Zincke[7]) und seinen Schülern geglückt. Das o-Benzochinon selbst erhielten erst kürzlich Willstätter und Pfannenstiel[8]). Es besteht in zwei verschiedenen, nach Willstätter desmotropen, nach Kehrmann[9]) vielleicht sonstwie

[1]) Vgl. Hantzsch, B. *40*, 340 (1907).

[2]) Über Heranziehung der Peroxydform für gewisse substituierte Chinone vgl. M. M. Richter, B. *44*, 3471 (1911).

[3]) Hantzsch, B. *39*, 1905 (1906); *40*, 330 (1907); s. a. R. Meyer und K. Desamari, B. *41*, 2437 (1908), sowie O. Stark und O. Garben, B. *46*, 659 (1913); C. *1913*. I. 1342; B. *46*, 2252 (1913); C. *1913*, II. 1139; Stark, Garben und Klebahn, B. *46*, 2542 (1913); C. *1913*, II, 1863; B. *47*, 125 (1914); C. *1914*, I. 774; vgl. aber besonders W. Schlenk und M. Brauns, B. *48*, 661 (1915); C. *1915*, I, 1118; s. a. Ciusa, C. *1920*, III. 278. [4]) H. Haakh, J. pr. [2], *82*, 546 (1910); C. *1911*, I, 303.

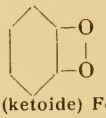
[5]) Willstätter und F. Müller, B. *44*, 2171 (1911); C. *1911*, II, 862.

[6]) Stenhouse, A. *177*, 197 (1875); vgl. Zincke, B. *20*, 1779 (1887).

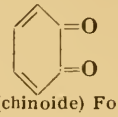
[7]) Zincke, B. *20*, 1776 (1887); Zincke und Schaum, B. *27*, 555 (1894); vgl. Zincke und Wiederhold, A. *290*, 359 (1896) (Tetrachlor-β-chinolinchinon).

[8]) Willstätter und Pfannenstiel, B. *37*, 4744 (1904); vgl. Jackson und Koch, B. *31*, 1458 (1898). [9]) Kehrmann, B. *44*, 2632 (1911); C. *1911*, II, 1439.

isomeren Formen, einer farblosen (bzw. nach Kehrmann, B. *46*, 3009 (1913), hellgrünen) und einer roten, denen die Entdecker[1]) folgende Formeln zuerteilen:



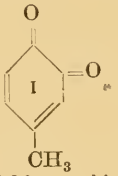
Farblose (ketoide) Form



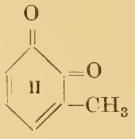
Rote (chinoide) Form

Nach Kehrmann, B. *46*, 3009 (1913); C. *1913*, II, (1920), handelt es sich aber um dimere Formen desselben Körpers, die identische Lösungen geben. Die rote Form ist holochinoid, und beiden Formen kommt die Diketonformel zu.

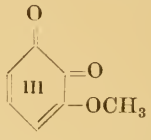
Substituierte o-Chinone, so das 4-Methyl-1,2-benzochinon (I), das 3-Methyl-1,2-benzochinon (II), das 3-Methoxy-1,2-benzochinon (III) haben Willstätter und F. Müller[2]) durch Oxydation der beiden Methylbrenzcatechine und des Methoxybrenzcatechins mit Silberoxyd bzw. Bleisuperoxyd bereitet:



4-Methyl-1,2-benzochinon



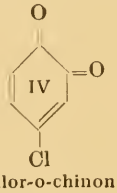
3-Methyl-1,2-benzochinon



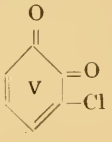
3-Methoxy-1,2-benzochinon

Über β-o-Toluchinon siehe Literatur[3]).

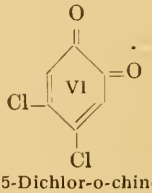
Chlor-o-chinone sind aus gechlorten Brenzcatechinen mit Silberoxyd in Äther oder Bleisuperoxyd in Petroläther dargestellt worden[4]), so das 4-Chlor-o-chinon (IV), das 3-Chlor-o-chinon (V) und das 4,5-Dichlor-o-chinon (VI):



4-Chlor-o-chinon



3-Chlor-o-chinon



4,5-Dichlor-o-chinon

Tetrabrom-o-chinon $C_6Br_4O_2$ entsteht bei der Oxydation von Tetrabrombrenzcatechin mit Eisessig-Salpetersäure oder heißem Eisessig-Brom. Man kann auch das Brenzcatechin selbst in Eisessig mit Brom in der Hitze zum Tetrabrom-o-chinon oxydieren[5]), analog mit Chlor zum Tetrachlor-o-chinon[6]), indem man in die heiße Eisessiglösung des Brenzcatechins einen Chlorstrom nur so lange einleitet, bis sie eine intensiv rotgelbe Farbe angenommen hat, und sodann mit Wasser fällt.

Trichlor-p-methoxy-o-benzochinon $C_7H_3Cl_3O_3$ entsteht aus Trichloroxyhydrochinondimethyläther $C_8H_7Cl_3O_3$ bei der Oxydation mit Salpetersäure[7]).

[1]) Willstätter und F. Müller, B. *41*, 2580 (1908).
[2]) Willstätter und F. Müller, l. c.
[3]) Mc. Pherson und C. Boord, C. *1911*, II, 1329.
[4]) Willstätter und H. E. Müller, B. *44*, 2182 (1911); C. 1911, II, 863.
[5]) Zincke, B. *20*, 1777 (1887).
[6]) Zincke, B. *20*, 1779 (1887).
[7]) Zincke und Schaum, B. *27*, 555 (1894).

Über Additionsprodukte der halogenierten o-Chinone siehe C. Loring Jackson[1]) und seine Schüler.

Darstellung von o-Benzochinon vgl. II. Bd., S. 65.

4,5-Dianilino-1,2-chinon

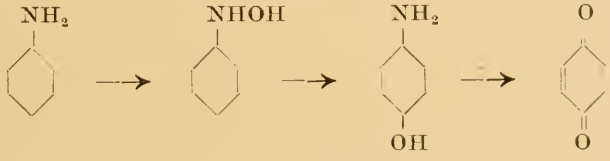
entsteht aus Brenzcatechin und Anilin in Eisessig durch Ag_2O neben Dianilinochinonanilid als braunrote glänzende Krystalle[2]).

2. p-Chinone der Benzolreihe.

Über elektrolytische Darstellung des Chinons aus Benzol mit Hilfe von Bleianoden nach Kempf und über die Bildung von Chinon aus Benzol und Chromylchlorid nach Etard vgl. 2. Bd., S. 48.

a) Darstellung von Chinonen durch Oxydation aromatischer Amine.

Diese wohl wichtigste Methode zur Darstellung von Chinonen ist zur Gewinnung einer ganzen Reihe solcher Verbindungen benutzt worden, so zur Darstellung des Chinons selbst[3]). Nach E. Bamberger[4]) verläuft der Prozeß z. B. beim Anilin in folgender Weise:



Es entsteht zunächst Phenylhydroxylamin, das sich unter dem Einfluß des sauren Oxydationsmittels — Chrom- und Schwefelsäure — in p-Amidophenol umlagert, welches dann zu Chinon oxydiert wird.

Nach Willstätter[5]) hat man bei der Oxydation des Anilins mit Bichromat und Schwefelsäure zu Chinon nicht die von Bamberger bezeichnete Zwischenstufe Phenylhydroxylamin-p-Aminophenol, vielmehr Anilinschwarz anzunehmen, da Phenylhydroxylamin mit Bichromat-Schwefelsäure auch nach 24stündiger Behandlung mit 25%iger Schwefelsäure nicht mehr als 4,2% Chinon, in der Hauptsache vielmehr Nitrosobenzol liefert. (Die Geschwindigkeit der Umlagerung von Phenylhydroxylamin in p-Aminophenol ist in der Kälte sehr gering.)

Anilinschwarz kann mit Schwefelsäure-Bichromat nur zu etwa sieben Achteln in Chinon verwandelt werden[6]). Dasselbe Oxydationsmittel vermag also auch aus dem Anilin entgegen der früheren Ansicht nur 88—89% der

[1]) C. Loring Jackson, B. *36*, 454 (1903); Am. Ch. J. *31*, 89 (1904); *34*, 422, 441 (1905); *37*, 87 (1907); Jackson und Fiske, Am. Soc. *50*, 341 (1913); C. *1914*, I, 1747 usw.; Zusammenstellung der Literatur siehe bei J. Schmidt, Über Chinone und chinoide Verbindungen. Ahrenssche Vortragssammlung. Bd. XI (1907).

[2]) Kehrmann, B. *46*, 3009 (1913); C. *1913*, II, 1920.

[3]) Nietzki, B. *19*, 1467 (1886); Schniter, B. *20*, 2283 (1887).

[4]) E. Bamberger, B. *31*, 1522 (1898); *32*, 1675 (1899); *33*, 3600 (1900).

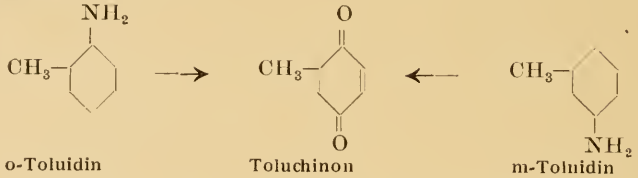
[5]) Willstätter und Dorogi, B. *42*, 2147 (1909).

[6]) Willstätter und Dorogi, B. *42*, 2154 (1909).

Theorie an Chinon zu erzeugen. Oxydiert man aber das Anilin mit Bichromat-Schwefelsäure nicht weiter als bis zum Anilinschwarz und wendet dann ein Oxydationsmittel an, welches Anilinschwarz annähernd quantitativ oxydiert — Bleisuperoxyd und Schwefelsäure — so erhält man 95% der theoretischen Menge an Chinon[1]).

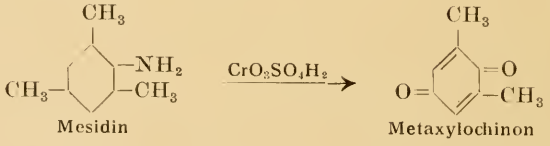
Über **Darstellung von Chinon aus Anilin** vgl. II. Bd., S. 64.

In derselben Weise gelingt die Oxydation von o-[2]) und von m-Toluidin[3]) zum Toluchinon. Beim o-Toluidin werden nach Schniter 86% der theoretischen Ausbeute gewonnen[4]), welcher Wert nach Willstätter[5]) auf 83,3% zu ermäßigen ist.



Beim 1,2,3-Xylidin gibt das Verfahren indessen aus 10 g Base nur 1 g o-Xylochinon, während das symmetrische Xylidin aus 3 g Base 1 g Chinon, das p-Xylidin mit Leichtigkeit 70—80% der theoretischen Ausbeute an p-Xylochinon oder Phloron liefert[6]). So gewannen Goldschmidt und Schmidt[7]) reichliche Mengen Phloron durch Versetzen einer verdünnten schwefelsauren Lösung von Amido-p-xylol mit Kaliumbichromatlösung.

Von besonderer Wichtigkeit ist es, daß auch p-methylierte Arylamine, wie Fittig und Siepermann[8]) vereinzelt beim Diamidomesitylen, Nölting und Baumann[9]) bei anderen Aminen fanden, sich in Chinone überführen lassen. Namentlich bei den höher methylierten Verbindungen wird die Ausbeute an Chinon eine reichliche. Beim p-Toluidin ist diese Methode praktisch belanglos. Auch α-Metaxylidin $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (1 : 3 : 4) liefert nur wenig einer chinonartig riechenden Substanz. Dagegen lieferten 5 g Mesidin 2 g reines Metaxylochinon, so daß dieses Verfahren das beste zur Darstellung des genannten Chinons ist:



Nölting und Baumann wenden folgende Verhältnisse an:
Base 5 g, Schwefelsäure von 66° Bé 25 g, Wasser 500 g, Chromsäure 15 g.

[1]) Willstätter und Dorogi, B. *42*, 2155 (1909). — Über die Konstitution von Anilinschwarz vgl. man Willstätter und Moore, B. *40*, 2665 (1907); Willstätter und Dorogi, B. *42*, 2147, 4118 (1909), sowie Willstätter und Kubli, B. *42*, 4135 (1909), ferner W. Nover, B. *40*, 288 (1907); H. Th. Bucherer, B. *40*, 3112 (1907), *42*, 2931 (1909). [2]) Nietzki, A. *215*, 158 (1882).

[3]) Nölting und Baumann, B. *18*, 1151, Anm. (1885).

[4]) Schniter, B. *20*, 2283 (1887).

[5]) Willstätter und Dorogi, B. *42*, 2154 (Fußnote 6) (1909).

[6]) Nölting, O. N. Witt und Forel, B. *18*, 2667 (1885); Nölting und Forel, B. *18*, 2673 (1885). [7]) Goldschmidt und Schmidt, B. *18*, 568 (1885).

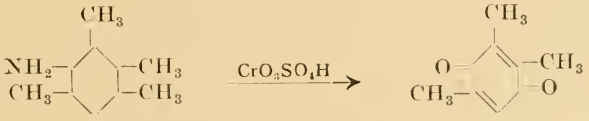
[8]) Fittig und Siepermann, A. *180*, 133 (1875).

[9]) Nölting und Baumann, B. *18*, 1150 (1885).

Diese Methode ist nach Heymann und Königs[1]) auch die beste zur Darstellung des Phlorons aus dem leicht zugänglichen Pseudocumidin. Nölting und Baumann erhielten das Phloron daraus mit ca. 40% Ausbeute, Sutkowski[2]) mit 48%. Größere Mengen von Pseudocumidin werden nach Heymann und Königs[3]) bequemer mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert, wobei die Ausbeute annähernd dieselbe bleibt.

Oxydation von Pseudocumidin zu Phloron. 100 g Pseudocumidin werden in 2 l Wasser mit 800 g konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht und nach und nach mit überschüssigem Braunstein versetzt. Die Oxydation vollzieht sich schnell unter lebhafter Wärmeentwicklung und liefert 35% vom Gewicht der Base an p-Xylochinon.

Isoduridin läßt sich mit Chromsäuregemisch zu Pseudocumochinon oxydieren[4]):



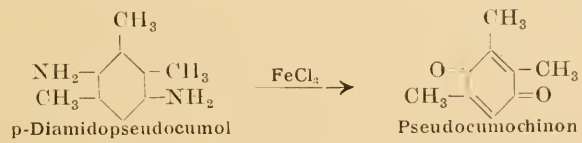
Doch ist das so gewonnene Chinon nach Nietzki und Schneider[5]) nicht rein.

b) Darstellung von Chinonen durch Oxydation aromatischer Diamine.

Die Oxydation von p-Diaminen zu Chinonen kann unter Umständen zu einem recht glatt verlaufenden Prozeß werden. So setzt sich nach Meldola und R. E. Evans[6]) schwefelsaures p-Phenylendiamin mit Kaliumbichromat quantitativ um nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + H_2O + O \quad = \quad O:C_6H_4:O + 2\,NH_3.$$

Auf dieselbe Weise läßt sich aus p-Diamido-pseudocumol reines Pseudocumochinon gewinnen[7]):



p-Diamidopseudocumol Pseudocumochinon

Hier wie bei manchen Oxydationen von Diaminen zu Chinonen kann man statt mit Chromsäure gut mit Eisenchlorid oxydieren, gelegentlich auch mit Natriumnitrit in saurer Lösung.

So läßt sich das Dinitrodurol[8]) nach Nef[9]) zu Diamidodurol reduzieren und dieses mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure in Durochinon verwandeln:

---

[1]) Heymann und Königs. B. *20*, 2395 (1887).

[2]) Sutkowski. B. *20*, 977 (1887).

[3]) Heymann und Königs. B. *20*, 2395 (1887): vgl. Carstanjen. J. pr. *23*, 429 (1881). [4]) Nölting und Baumann. B. *18*, 1152 (1885).

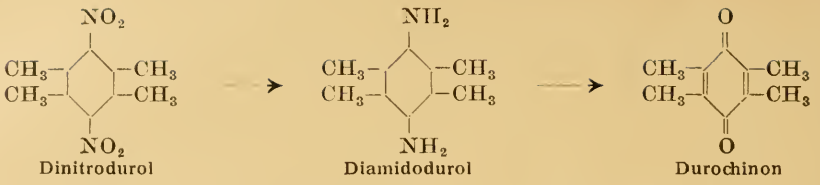
[5]) Nietzki und Schneider. B. *27*, 1430 (1894).

[6]) Meldola und R. E. Evans. Proc. Chem. Soc. *1899*, 115: vgl. Gräbe. A. *263*, 23 (1891) und im vorliegenden Werke. II. Bd., S. 61 u. 68.

[7]) Nietzki und Schneider. B. *27*, 1430 (1894).

[8]) Jannasch und Fittig. Zeit. N. F. VI. 161.

[9]) J. Nef. B. *18*, 2806 (1885).



Dinitrodurol — Diamidodurol — Durochinon

Chromsäure in Eisessig, ein nach dem Vorgang von Graebe und Liebermann besonders bei den mehrkernigen Chinonen mit Erfolg angewandtes Oxydationsmittel ist hier nicht brauchbar, da es das Durochinon zerstört.

Über Entstehung sogenannter N-Chinhydrone durch Oxydation von p-Phenylendiaminen vgl. man M. M. Richter[1]), über Chlor-iminochinone S. Ch. Raiford[2]).

c) Darstellung von Chinonen aus Phenolen und Hydrochinonen.

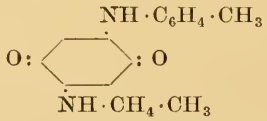
(Vgl. S. 64 des II. Bandes.)

1. Die direkte Oxydation von Phenolen zu Chinonen vollzieht sich gewöhnlich wenig glatt. Phenol läßt sich mit Chromsäure zu Chinon oxydieren[3]). Verschiedene andere Phenole liefern in günstiger Ausbeute Chinone, wenn man sie zunächst mit p-Amidodimethylanilin zu Indophenolen oxydiert und diese dann mit Schwefelsäure zersetzt[4]):

$$C_6H_5OH + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + O_2 = O{:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + 2H_2O$$

$$O{:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O = O{:}C_6H_4{:}O + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

Da sich aber die dabei entstehenden Amine leicht an die Chinone anlagern (s. u. B III), entstehen unter Umständen auch Nebenprodukte. So erhielt Heller[5]) beim Stehenlassen des einfachsten Indophenols in saurer Lösung Di-p-oxyanilidochinon und analog von p-Tolylchinonimid $O{:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ das Chinon-p-toluidid



Darstellung von Chinon aus Indophenol. 10 g des Indophenols werden fein gepulvert mit 50 ccm Wasser versetzt und 20 g reine Schwefelsäure allmählich zugetropft. Die Reaktion tritt sofort ein. Man läßt erkalten und schüttelt mit Äther aus.

Auf diese Weise erhält man z. B. aus o-Äthylphenol und Amidodimethylanilin das o-Äthylbenzochinon[6]). Da man das Amidodimethylanilin bei der Operation zurückgewinnt, ist das Verfahren verhältnismäßig vorteilhaft.

Über die Umwandlung der Phenole in Chinone über die Sulfosäuren siehe unten S. 523, 524.

2. Ein bequemes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von

[1]) M. M. Richter, B. *44*, 3466 (1911).
[2]) S. Ch. Raiford, Am. *46*, 417 (1911); C. *1912*, I. 230.
[3]) H. Wichelhaus, B. *5*, 2480 (1872); s. a. B. *47*, 2261 (1914).
[4]) Bayrac. Bl. [3], *11*, 1129, 1130, 1131 (1894); *13*, 897, 979, 984 (1895); B. *28*, R. 471 (1895). [5]) G. Heller, A. *418*, 259 (1918); C. *1919*, II, 819.
[6]) Bayrac, Bl. [3], *11*, 1130 (1894); B. *28*, R. 471 (1895).

Chinonen sind oft die entsprechenden Hydrochinone, die mit Leichtigkeit oxydiert werden können. Bezüglich des gewöhnlichen Chinons ist das Verfahren fast vorteilhafter als das der Oxydation von Anilin[1]), da das Hydrochinon sehr rein und billig im Handel und z. B. aus p-Chlorphenol und Kalilauge bei Gegenwart von Kupfer bequem zu gewinnen ist (s. S. 44 u. 47, Arbeitsvorschriften). Als Oxydationsmittel dient am besten Bichromat und Schwefelsäure. Mit Permanganat und Schwefelsäure geht die Oxydation auch in der Wärme nicht weiter als bis zum Chinhydron.

Darstellung von Chinon aus Hydrochinon[2]). Eine erkaltete Lösung von 11 g zerriebenem Kaliumbichromat (ber. 9.85 g) in 50 ccm Wasser und 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird in eine aus 11 g Hydrochinon und 200 ccm Wasser bereitete, soeben in Eiswasser eingestellte Lösung unter kräftigem Umschwenken letzterer eingetragen und unter wiederholtem Umschütteln 30 Minuten im Eise belassen, der entstandene grüngelbe Niederschlag auf ein Saugfilter gebracht, das dunkelgrüne Filtrat mit 50 ccm Chloroform ausgezogen und entfernt. Den Auszug gießt man, ohne zu saugen, zum Niederschlag aufs Filter, welches, mit Wasser gesättigt, Chloroform so wenig durchläßt, daß sich alles Chinon beim Zerteilen mit einem Glasspatel rasch und vollständig löst. Schwaches Saugen treibt nunmehr die Flüssigkeit durchs Filter, auf dem ein dunkler Hauch von Chinhydron, das ebenso wie Hydrochinon in Chloroform nicht löslich ist, zurückbleibt. Man gießt das Filtrat in einen Scheidetrichter und läßt die untere Schicht von der wäßrigen durch ein trocknes Doppelfilter abfließen, wodurch man eine gelbe wasserfreie, rund 10 g Chinon — das sind 92.6% der theoretischen Ausbeute von 10.8 g — enthaltende Lösung gewinnt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein Kuchen gelber Krystallnadeln. Etwa 0.5 g verflüchtigen sich mit dem Chloroform.

Mit Natriumbichromat oxydiert man zweckmäßig wie folgt[3]): Man gibt Hydrochinon in so wenig Wasser, daß etwa der vierte Teil ungelöst bleibt, versetzt mit 2 Gew.-Teilen konzentrierter Schwefelsäure und sodann, ohne abzukühlen, mit einer konzentrierten Natriumbichromatlösung, die etwa 110% der berechneten Menge enthält, läßt hierauf so lange unter zeitweiligem Umschütteln stehen, bis sich das zuerst ausgeschiedene Chinhydron in rein gelbes Chinon verwandelt hat, und verfährt dann wie vorhin.

Über Oxydation von Hydrochinon zu Chinhydron mit Schwefelsäure und Kaliumpersulfat in der Kälte s. II. Bd., S. 65.

Als Oxydationsmittel kommen neben Chromsäuregemisch wieder Eisenchlorid sowie Braunstein mit Schwefelsäure in Betracht.

So geht Hydrodurochinon mit Eisenchlorid glatt in Durochinon über[4]).

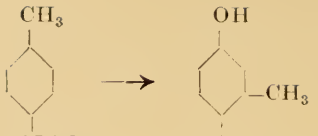
Bezüglich des Hydrochinons sei erwähnt, daß man es außer aus p-Chlorphenol mit Kupfer und Kalilauge aus Phenol mit alkalischer Kaliumpersulfatlösung direkt darstellen kann[5]).

Von den zahlreichen Bildungsweisen der Hydrochinone, die durch Oxydation ja in Chinone übergeführt werden können, sollen hier nur die merkwürdigsten aufgeführt werden.

a) Zunächst sei die eigentümliche Beobachtung Bambergers[6]) erwähnt, nach welcher p-Tolylhydroxylamin bei der Behandlung mit heißer verdünnter Schwefelsäure in einer Ausbeute von 80% das Toluhydrochinon liefert:

---

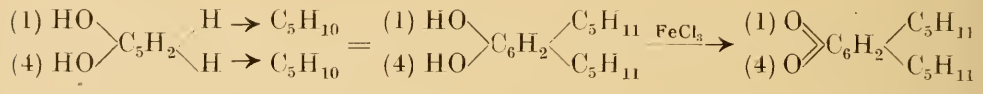
[1]) Vgl. darüber Nietzki, B. *19*, 1468 (1886).
[2]) Privatmitteilung des Verfassers. [3]) Privatmitteilung des Verfassers.
[4]) v. Pechmann, B. *21*, 1421 (1888).
[5]) D. R. P. 81068; Chem. Fabr. E. Schering, B. *28*, R. 666 (1895).
[6]) E. Bamberger, B. *28*, 246 (1895).



p-Tolylhydroxylamin Toluhydrochinon

Bei diesem Prozeß findet also augenscheinlich eine Verschiebung des Methyls aus der ursprünglichen Stellung in die dazu metaständige statt. Durch Oxydation des Produkts mit Chromsäure erhält man das Toluchinon.

b) Merkwürdig ist auch die Eigenschaft des Hydrochinons, zwei Molekeln Isoamylen zu addieren und in Diisoamylhydrochinon überzugehen, welches mittels Eisenchlorids glatt in Diisoamylchinon übergeführt werden kann[1]):

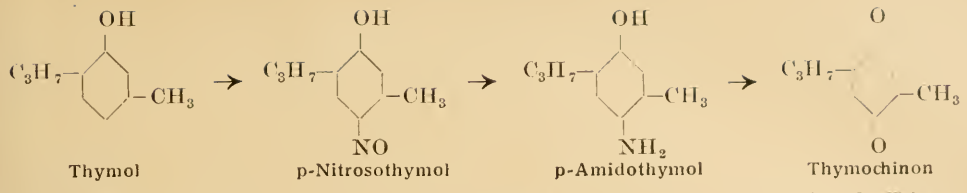


Darstellung von Di-isoamyl-chinon. 25 g Hydrochinon werden in 250 ccm Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 50 ccm reiner Schwefelsäure versetzt und unter Umschütteln 50 g (ca. 2.5 Mol.) Isoamylen zu der kalten Mischung langsam hinzugegeben. Die anfangs klare Lösung beginnt alsbald sich zu trüben und zu erwärmen (bis zu ca. 38°). Nach 20—30 Minuten scheidet sich auf der Oberfläche des allmählich braunrot gewordenen Gemisches eine wasserhelle, leicht bewegliche Schicht ab, welche in wenigen Stunden zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. (Bei kleinen Mengen, z. B. 3—5 g, beginnt die Ausscheidung des krystallisierten Kondensationsproduktes schon nach wenigen Minuten.) Nach 24 Stunden wird abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgewaschen, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit Sodalösung ausgeschüttelt, welche außer der Essigsäure etwas unverändertes Hydrochinon aufnimmt, dann über geglühter Pottasche getrocknet, stark eingeengt und die ausgeschiedene Krystallmasse zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Es werden 32 g Diisoamylhydrochinon gewonnen, farblose, derbe, glasglänzende, tetragonale Pyramiden vom Schmelzpunkt 185°, die in Soda und Alkalien auch beim Erwärmen kaum löslich sind. Man löst in 320 g Alkohol und kocht unter Zugabe von 96 g trocknem Eisenchlorid 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen, die hellgelbe flockige Masse ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält geruchlose, hellgelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Sie sind mit Wasserdampf leicht flüchtig.

d) Darstellung von Chinonen aus p-Aminophenolen.

Die Bambergersche Auffassung der Oxydation von Arylaminen zu Chinonen nimmt ein p-Aminophenol als Zwischenprodukt an. Es ist also erklärlich, wenn sich solche Aminophenole auch direkt zu Chinonen oxydieren lassen. Das Verfahren ist meistens ein recht glattes. Die Darstellung des p-Aminophenols läßt sich nicht selten mit der Oxydation verbinden. So gewinnt man aus Phenol und salpetriger Säure das p-Nitrosophenol, reduziert dieses mit Zinnchlorür zu Aminophenol und oxydiert dann in bekannter Weise. Ähnlich leicht verwandelt man nach einer Vorschrift von Liebermann und Iljinsky[2]) das Thymol in Thymochinon:

[1]) W. Königs und C. Mai, B. *25*, 2569 (1892).
[2]) Liebermann und Iljinsky, B. *18*, 3194 (1885).

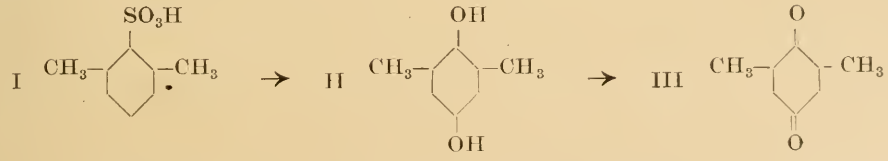


Natürlich kann man das p-Aminophenol auch zunächst durch Diazotierung usw. in Hydrochinon verwandeln (siehe Bd. IV dieses Werkes, Diazogruppe) und dieses zu Chinon oxydieren.

Darstellung von Thymochinon aus Thymol. Zu einer Lösung von 25 g Natriumnitrit in 9 l Wasser wird zuerst eine Lösung von 75 g konzentrierter Schwefelsäure in 1 l Wasser und dann vorsichtig unter Umrühren die Lösung von 50 g Thymol und 35 g Ätzkali in 500 ccm Wasser zugefügt. Das nach einigen Stunden abfiltrierte und gewaschene Nitrosothymol wird noch feucht in seinem zirka zehnfachen Gewicht 10%igen Ammoniaks gelöst, die braune Flüssigkeit vom Harz abfiltriert und in die Lösung behufs Überführung in Amidothymol ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei unter Entfärbung der Lösung das Amidothymol alsbald in Gestalt hübscher, fast farbloser Blättchen ausfällt. Man löst diese nach dem Filtrieren in etwa 300 ccm 3%iger Schwefelsäure auf, verdünnt mit 1 l Wasser und setzt 500 ccm einer 10%igen Lösung von Kaliumbichromat unter Umrühren hinzu. Das gelb und krystallinisch abgeschiedene Thymochinon wird nach 30 Minuten abfiltriert, auf Porzellan abgesaugt und behufs vollkommener Reinigung in seinem zehnfachen Gewicht Eisessig gelöst. Dieser Lösung setzt man, wenn nötig, unter Abkühlung einige Gramm Chromsäure zu und fällt das nun reingelbe Chinon mit Wasser aus. Das Thymochinon läßt sich auch durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen. An reinem Chinon erhält man etwa 60% vom angewandten Thymol.

e) Darstellung von Chinonen aus Sulfosäuren.

Ähnlich wie α-Oxyanthrachinon in der Kalischmelze Alizarin liefert, wie Phloroglucin aus Resorcin beim Schmelzen mit Ätznatron, Oxyhydrochinon aus Hydrochinon entsteht, läßt sich nach A. Klages[1]) die 1,3-Xylol-2-sulfosäure (I) durch die Kalischmelze in Hydro-m-xylochinon (II) verwandeln, welches sich natürlich leicht in m-Xylochinon (III) überführen läßt.

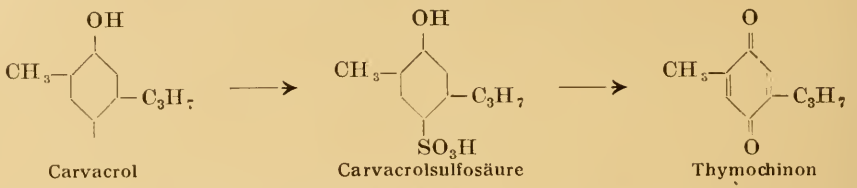


In diesem Falle wird also in der Kalischmelze einmal die Sulfosäuregruppe eliminiert und durch Hydroxyl ersetzt, dann durch direkte Oxydation noch ein zweites Hydroxyl geschaffen.

Beim einfachsten Vertreter der Arylsulfosäuren, der Benzolsulfosäure, führt die Kalischmelze nicht zum Ziel, indem nur Phenol erzeugt wird. Dagegen sind die p-Phenolsulfosäuren durch direkte Oxydierbarkeit mit Braunstein und Schwefelsäure zu Chinonen ausgezeichnet. So gibt die p-Phenolsulfosäure das gewöhnliche Chinon[2]). Thymochinon erhält man auf demselben Wege noch rascher und bequemer, wenn auch in etwas schlechterer Ausbeute, als nach dem

[1]) A. Klages, B. *18*, 1151 (1885). [2]) Vgl. Schrader, B. *8*, 760 (1875).

bereits mitgeteilten Verfahren mit Amidothymol (S. 523). Man stellt durch Mischen von Thymol mit Schwefelsäure zunächst p-Thymolsulfosäure her und oxydiert diese — man kann mit größeren Mengen arbeiten — mittels Braunstein und Schwefelsäure[1]). Nach ähnlichem Verfahren kann man auch aus Carvacrol in guter Ausbeute Thymochinon gewinnen[2]):



Carvacrol — Carvacrolsulfosäure — Thymochinon

Darstellung von Thymochinon aus Carvacrol. Durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Carvacrol wird p-Carvacrolsulfosäure erzeugt, die Mischung nach Erkalten und vollendeter Reaktion in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumbichromatlösung, die dasselbe Volumen hat wie die Säurelösung, gemischt. Nach Vollendung der Oxydation wird das Thymochinon im Dampfstrom abdestilliert und in einer Menge von 68—70% des angewandten Carvacrols erhalten.

Über die Oxydation von Aminophenolen und Diaminen zu Chinoniminen, Chinonchloriminen und Chinondiiminen sowie über Phenazoxonium- und Phenazthioniumverbindungen vgl. II. Bd., S. 67ff.

f) Synthese von Chinonen aus aliphatischen Diketonen nach v. Pechmann[3]).

Diese Synthese ist mehr von theoretischer Bedeutung als von praktischem Wert. Diketone der allgemeinen Formel $X \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot Y$ kondensieren sich unter der Einwirkung von Alkalilauge so, daß zwei Molekeln zusammentreten und Chinone entstehen. Dieser für die Auffassung der Chinone als wirklicher Diketone wichtige Vorgang vollzieht sich z. B. beim Diacetyl in der Weise, daß zunächst ein Aldol entsteht:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot C(OH)CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Diacetyl — 3-Methyl-3-heptanol-2,4,5-trion

Dieses Aldol geht weiterhin unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser in p-Xylochinon über:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C(OH)CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2COCOCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot C - CO - CH \\ \| \qquad \| \\ CH - CO - C \cdot CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

p-Xylochinon

Die Synthese ist ersichtlich auf solche Diketone beschränkt, die einer CO-Gruppe benachbart ein Methyl oder Methylen tragen. Die Ausbeuten sind zudem keine befriedigenden.

Darstellung von Durochinon aus Acetylpropionyl. Acetylpropionyl wird in Mengen von 5—10 g mit der 20fachen Menge Wasser und etwas mehr Natronlauge

[1]) Heymann und Königs, B. *20*, 2393 (1887).
[2]) A. Reychler, Bl. [3], *7*, 34; B. *25*, R. 209 (1892).
[3]) v. Pechmann, B. *21*, 1417 (1888); v. Pechmann und Wedekind, B. *28*, 1845 (1895).

versetzt als zur Entfärbung nötig ist, die sich rasch bräunende Flüssigkeit mit dem halben Volumen Benzol überschichtet und, nachdem der Kolben mit einem Kühler verbunden ist, unter stetem Schütteln 5—10 Minuten lang auf 70—80° erwärmt. Das stark gelb gefärbte, noch heiß abgehobene Benzol wird mit Chlorcalcium getrocknet, auf dem Wasserbade möglichst abdestilliert und der Rückstand in einem Schälchen mit Alkohol und etwas Wasser versetzt. Die ausgeschiedene bräunliche Krystallmasse wird abgesaugt und aus Methylalkohol krystallisiert. So erhält man goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112°. Die Ausbeute beträgt ca. 10% des Diketons.

g) Synthese von Faworsky[1]).

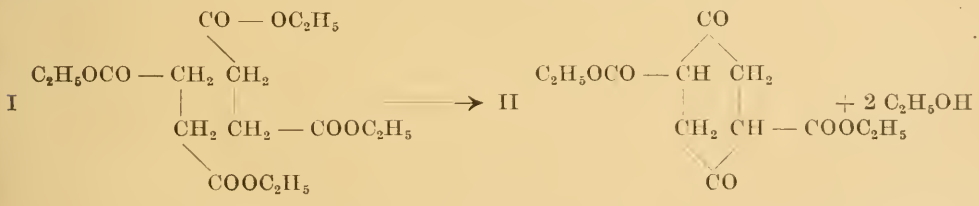
Der v. Pechmannschen Synthese schließt sich ein von A. Faworsky gefundenes Verfahren an, das, vielleicht verallgemeinerungsfähig, zur Darstellung von Durochinon diente. Es beruht auf der Addition von unterchloriger Säure an Acetylenkohlenwasserstoffe. So wird aus Äthylmethylacetylen α-Dichlormethylpropylketon erhalten:

$$C_2H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3 + 2\,ClOH = C_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,H_2O.$$

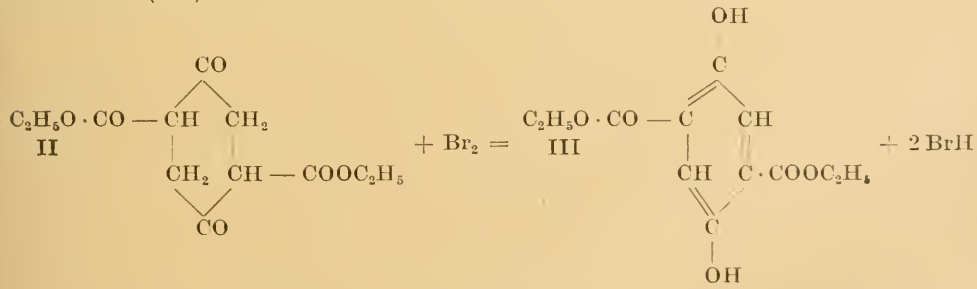
Das Dichlormethylpropylketon geht beim Kochen mit 10%iger Kalicarbonatlösung, wahrscheinlich unter Bildung von Acetylpropionyl als Zwischenprodukt, gemäß der v. Pechmannschen Kondensation von Diketonen (S. 524), in Durochinon über. (Vgl. II. Bd., S. 702.)

h) Synthese von Chinon aus Bernsteinsäure.

Diese praktisch bedeutungslose Synthese bedient sich des Bernsteinsäureesters (I), der bei der Einwirkung von Natrium, Succinylobernsteinsäureester oder Cyclohexandiondicarbonsäureester (II) bildet:



Dieser Ester geht unter dem Einflusse des Broms in Dioxyterephthalsäureester (III) über:



Der Dioxy-terephthalsäureester kann durch Abspaltung seiner Carboxylgruppen leicht in Hydrochinon, dieses durch Oxydation in Chinon übergeführt werden.

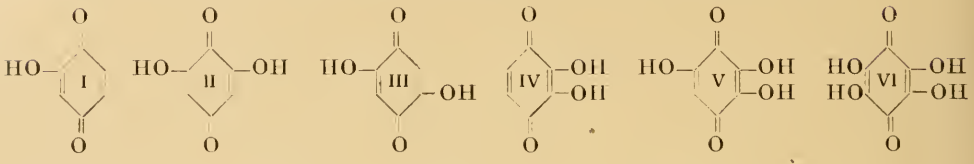
---

[1]) Faworsky, J. pr. *51*, 538 (1895).

Kleine Mengen von Hydrochinon entstehen bekanntlich schon bei der Destillation bernsteinsaurer Salze.

3. Oxy-p-benzochinone.

Von den sechs theoretisch denkbaren Oxy-p-benzochinonen



sind I und II nur in Form ihrer Äther, IV und V nicht bekannt.

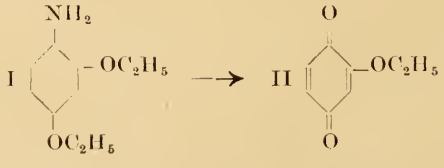
(Theoretisch sind noch sieben Oxy- und Polyoxytoluchinone sowie sechs Oxy- und Dioxyxylochinone möglich.)

Bei der Darstellung der Oxychinone versagen nicht selten die zur Gewinnung der Stammkörper dienenden Methoden. Während z. B. das Oxyhydrochinon nach Barth und Schreder leicht bei der Kalischmelze des Hydrochinons entsteht, läßt es sich nicht weiter zu Oxychinon oxydieren, da es in wäßriger Lösung sehr empfindlich ist. Die in Betracht kommenden Methoden können daher nicht im allgemeinen, sondern nur im einzelnen angeführt werden.

Den Methyläther des noch unbekannten Oxychinons gewinnt man durch Oxydation von o-Anisidin mit Chromsäuregemisch[1]). Zur Erzielung einer Ausbeute muß aber das bekannte Nietzkische Verfahren etwas abgeändert werden:

1 Teil Anisidin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und langsam in eine Lösung von 15 Teilen Schwefelsäure, 50 Teilen Wasser und 7 Teilen Kaliumbichromat eingetropft.

Nach Will[2]) ist diese Abänderung vielleicht auch bei der Oxydation des Anilins zu Chinon vorteilhaft. Beim Anisidin werden indessen nur 20% der angewandten Base an Methoxychinon gewonnen[3]). Bessere Ausbeute gibt das Verfahren von Bechhold[4]), das auf der Oxydation von p-Amidoresorcindimethyläther mit Chromsäuremischung bei 0° beruht. (Auf 1 Teil Base 3 Teile Natriumbichromat, 8 Teile Schwefelsäure und 100 Teile Wasser.) Das Verfahren ist dem von Will und Pukall[5]) nachgebildet, die so mit fast quantitativer Ausbeute Diäthylamidoresorcin (I) zu Äthoxychinon oxydieren (II):

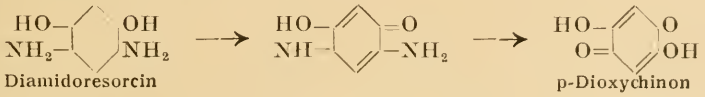


Zur Reinigung wird Methoxychinon besser sublimiert als aus Alkohol umkrystallisiert.

[1]) Vgl. Mühlhäuser, A. *207*, 255 (1881).
[2]) Will, B. *21*, 605 (1888); Will und Pukall, B. *20*, 1130 (1887).
[3]) Will, B. *21*, 605 (1888). [4]) Bechhold, B. *22*, 2381 (1889).
[5]) Will und Pukall, B. *20*, 1130 (1887).

a) Darstellung von Oxy- und Dioxychinonen aus Amido-, Diamido- und Amido-oxy-chinonen.

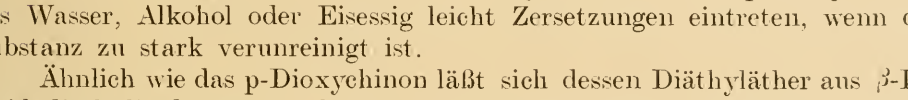
Die einfachste Darstellung des p-Dioxychinons beruht auf der Spaltung des Tetramethyldiamidochinons, welches leicht aus Chinon und Dimethylamin gewonnen wird. Diese Spaltung verläuft unter dem Einfluß warmer, verdünnter Salzsäure, besser aber — quantitativ — mit siedender verdünnter Kalilauge[1]). Dianilidochinon läßt sich mit Kalilauge nicht in Dioxychinon verwandeln, gibt aber mit alkoholischer Schwefelsäure eine geringe Ausbeute[2]). Dagegen geht das Anilidooxychinon mit verdünnter Kalilauge in Dioxychinon über, allerdings erst bei mehrstündigem Erwärmen und in recht geringer Menge[3]). Ein anderes Verfahren geht von dem durch Typke[4]) entdeckten Diamidoresorcin aus, das zunächst oxydiert und dann mit Alkali gespalten wird[5]).



Diamidoresorcin — p-Dioxychinon

Es ist zu beachten, daß beim Umkrystallisieren des p-Dioxychinons aus Wasser, Alkohol oder Eisessig leicht Zersetzungen eintreten, wenn die Substanz zu stark verunreinigt ist.

Ähnlich wie das p-Dioxychinon läßt sich dessen Diäthyläther aus β-Diamidodiäthylhydrochinon, das man durch Nitrierung und Reduzierung von Diäthylhydrochinon erhält, mittels Eisenchlorid darstellen[6]):



β-Dinitro-diäthyl-hydrochinon — β-Diamido-diäthyl-hydrochinon — p-Dioxychinon-diäthyläther

Ebenso gewinnt man den Dimethyläther[7]).

Dioxytoluchinon gewinnt man am besten aus Anilidooxytoluchinonanilid durch längeres Behandeln mit stark verdünnter wäßriger Kalilösung[8]). Zur Reinigung ist die Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern der Krystallisation vorzuziehen.

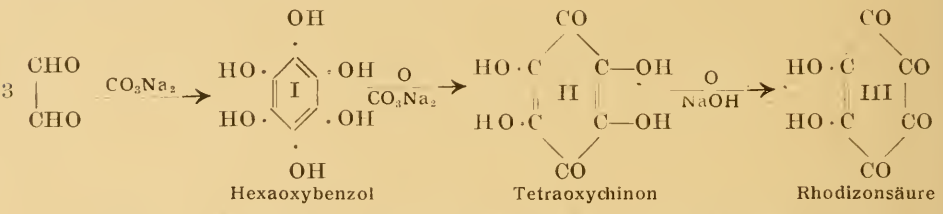
Sehr leicht spaltet sich das Bismethylamidothymochinon in alkoholischer Lösung mit Ätzkali oder Schwefelsäure[9]), um in das von Ladenburg entdeckte Dioxythymochinon überzugehen. Das Bismethylamidothymochinon erhält man leicht aus Thymochinon und konzentriertem alkoholischen Methylamin. Analog spaltet sich das Methylamidothymochinon in alkoholischer Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure und liefert ein Monoxythymochinon[10]).

---

[1]) Kehrmann, B. *23*, 907 u. 1264 (1890).
[2]) Kehrmann, B. *23*, 904 (1890). [3]) Kehrmann, B. *23*, 904 (1890).
[4]) Typke, B. *16*, 551 (1883).
[5]) Nietzki und Schmidt, B. *21*, 2374 (1888); siehe auch Kehrmann und Betsch, B. *30*, 2097 (1897). [6]) Nietzki und Rechberg, B. *23*, 1213 (1890).
[7]) Nietzki und Rechberg, B. *23*, 1213 (1890).
[8]) Zincke und v. Hagen, B. *16*, 1562 (1883).
[9]) Zincke, B. *14*, 95 (1881). [10]) Zincke, B. *14*, 97 (1881).

b) Synthese von Polyoxychinonen aus Glyoxal nach Homolka.

Während das Glyoxal unter der Einwirkung von Ätzalkalien die bekannte Veränderung der Aldehyde erleidet, d. h. unter gleichzeitiger Oxydation der einen und Reduktion der anderen Aldehydgruppe Glykolsäure liefert, verhält es sich ganz anders bei der Einwirkung kohlensauren Alkalis, indem es unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs und wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Hexaoxybenzol (I) in Tetraoxychinon (II) bzw. dessen Dinatriumsalz übergeht [1]):



Darstellung von Tetraoxychinon-dinatriumsalz aus Glyoxalnatriumbisulfit. In 15 l einer kaltgesättigten, auf etwa 50° erwärmten Sodalösung wird unter Umrühren 1 kg Glyoxal-Natriumbisulfit eingetragen. Die anfangs farblose Lösung färbt sich rasch gelb (unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs, nimmt mithin den Charakter einer Küpe an), und es beginnt die Abscheidung des Tetraoxychinondinatriumsalzes in den von Nietzki und Benckiser beschriebenen blauschwarzen, grün-metallisch glänzenden Krystallen. Die Reaktion wird zweckmäßig durch Einblasen von Luft beschleunigt und ist beendet, sobald eine abfiltrierte Probe beim Schütteln an der Luft keinen weiteren Niederschlag mehr abscheidet. Man bringt nun den Niederschlag aufs Filter, wäscht zunächst mit 10%iger Kochsalzlösung das Sulfit aus und dann mit 1 : 1 verdünntem, schließlich mit reinem Holzgeist.

In ätzalkalischer Lösung mit Luft geschüttelt, oxydiert sich das Tetraoxychinondinatriumsalz weiter zu dem sehr schwer löslichen violetten Dinatriumsalz des Dioxy-dichinoyls, der sogenannten Rhodizonsäure (III), das sich wie folgt auch direkt aus Glyoxal gewinnen läßt:

Darstellung von Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl) als Dinatriumsalz aus Glyoxal. Fügt man zu einer etwa 30%igen wässerigen Glyoxallösung neutrales Natriumsulfit, und zwar 2 Mol. Sulfit auf 1 Mol. Glyoxal, so erwärmt sich die Flüssigkeit bis nahe zum Siedepunkt, färbt sich unter Aufnahme von Luftsauerstoff zunächst tief gelb, dann schwarzviolett und scheidet alsbald das nahezu unlösliche Dinatriumsalz des Dioxydichinoyls in den von Nietzki und Benckiser beschriebenen violetten, dem salzsauren Amidoazobenzol ähnlichen Krystallen ab. Die Reaktion beruht darauf, daß sich aus Sulfit und Glyoxal zunächst die Bisulfitverbindung unter Freiwerden von 2 Mol. Ätznatron bildet.

Auch die Dioxyweinsäure läßt sich, wenn gleich mit geringerer Ausbeute auf dem gleichen Wege wie das Glyoxal in Rhodizonsäure überführen, indem es wohl zunächst unter CO_2-Abspaltung in Glyoxal übergeht, was besonders deshalb bemerkenswert ist, weil die Abspaltung sogar mit neutralem Sulfit und bei Gegenwart freien Ätzalkalis vor sich geht. (Daß Dioxyweinsäure mit Bisulfit Glyoxal liefert, ist schon früher festgestellt.)

Überführung von Dioxyweinsäure in Rhodizonsäure. Das schwerlösliche dioxyweinsaure Natrium wird mit der 4—5fachen Gewichtsmenge Natriumsulfit in wässeriger Lösung zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich rasch gelb, dann tiefviolett, und es beginnt alsbald die Abscheidung von rhodizonsaurem Natrium in violetten Krystallen. Ein geringer Zusatz von Natronlauge beschleunigt die Reaktion und erhöht die Ausbeute.

[1]) B. Homolka, B. *54*, 1393 (1921): C. *1921*, III, 307.

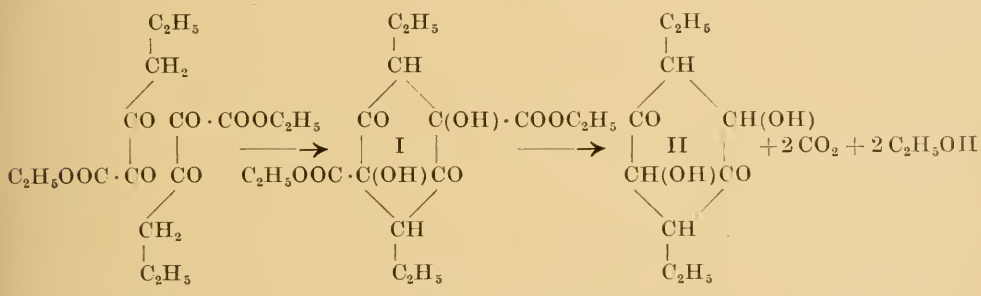
Da sowohl das Glyoxal wie die Dioxyweinsäure Spaltungsprodukte des Benzols sind, ersteres bei der Harriesschen Benzoltriozonidspaltung, letzteres bei der Oxydation von Protocatechusäure und Brenzcatechin mit salpetriger Säure, ist es interessant, daß sich die beiden Abbauprodukte mit den einfachsten Mitteln wieder in Benzolderivate zurückverwandeln lassen.

c) Synthese von Dioxychinonen nach Fichter.

Oxalester kondensiert sich unter dem Einflusse metallischen Natriums in ätherischer Lösung mit Fettsäureestern[1]). Entsprechend der Claisenschen Reaktion zwischen Isobuttersäureester und Natrium[2]) entsteht hierbei zunächst ein α,β-Diketonsäureester[3]), z. B.:

$$\underset{\text{Buttersäureester}}{CH_3-CH_2-CH_2-COOC_2H_5} + Na \quad \underset{\text{Oxalsäureester}}{C_2H_5OOC-COOC_2H_5} + Na = CH_3-CH_2-CH_2-CO \\ C_2H_5OOC-CO + 2\,C_2H_5ONa$$

Dieser Diketonsäureester oxydiert sich, wie Fichter annimmt, weiter — vielleicht unter dem Einflusse des entstandenen Natriumäthylats — und erleidet Ringschluß zu einem Körper, der schließlich unter Verlust von Kohlendioxyd und Alkohol ein Tetrahydroderivat des p-Diäthyldioxychinons liefern soll:



In welcher Weise aus diesem hypothetischen Tetrahydroderivat das Dioxychinon entsteht, ist noch nicht aufgeklärt. Nach Fichter bildet es sich vielleicht durch Oxydation mittels des Luftsauerstoffs[4]).

Gewonnen wurden so aus dem Oxalester mit Propionsäureester das p-Dimethyldioxychinon, mit Buttersäureester p-Diäthyldioxychinon, mit Isovaleriansäureester p-Diisopropyldioxychinon, mit n-Capronsäureester p-Di-n-butyldioxychinon, mit Phenylessigester p-Diphenyldioxychinon und mit Hydrozimtsäureester p-Dibenzyldioxychinon, später auch das p-Diisobutyl-, p-Di-n-pentyl-, p-Di-n-hexyl-, -heptyl- und -octyl-chinon[5]).

---

[1]) Fichter und Willmann. B. *37*, 2385 (1904): Fichter und Weiss, Jetzer, Kappeler, Glaser. A. *361*, 363 (1908): vgl. a. Arnold, Dissertation. Würzburg (1888), S. 8.

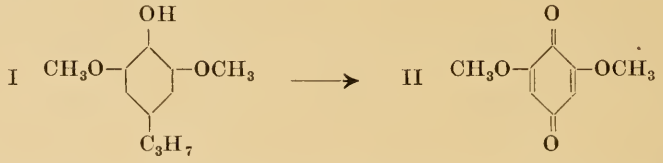
[2]) Claisen, A. *297*, 96 (1897). [3]) Fichter. A. *361*, 367 (1908).

[4]) Fichter. A. *361*. 367 (1908): C. *1908*. II, 589. — Ein Produkt der Konstitution I scheint übrigens, da es zweimal den Komplex eines α-Oxy-β-Ketoncarbonsäureesters enthält, geeignet, nach der Verseifung direkt, ohne Oxydation, unter Abspaltung von zwei Molekeln Ameisensäure in Dialkyldioxychinon überzugehen. Houben.

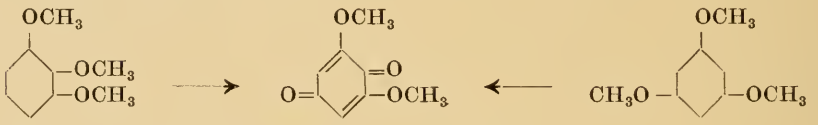
[5]) F. Fichter, M. Jetzer und R. Leepin. A. *395*. 1 (1913): C. *1913*, I, 913.

Mit Essigester gelingt die Kondensation nicht. Innerhalb der Reihe der Fettsäureester scheint die Synthese zunächst immer besser zu verlaufen, je länger die Kette des Fettsäureesters wird. Doch wird sie bei den höheren Homologen immer träger, um beim n-Caprinsäureester ihre Grenze zu erreichen. Die Ausbeuten halten sich auf niedrigem Niveau. Sie werden stark davon beeinflußt, ob Methyl- oder Äthylester angewandt werden. So gibt z. B. Oxalsäureäthylester und Isovaleriansäuremethylester fast dreifach so hohe Ausbeute wie Oxalsäuremethylester und Isovaleriansäureäthylester.

Den Dimethyläther des m-Dioxychinons (II) kann man nach A. W. Hofmann[1]) aus Propylpyrogallussäuredimethyläther (I) durch kochende Salpetersäure gewinnen:



Ebenso entsteht er aus Trimethylpyrogallol und Salpetersäure[2]) sowie aus Phloroglucintrimethyläther[3]):

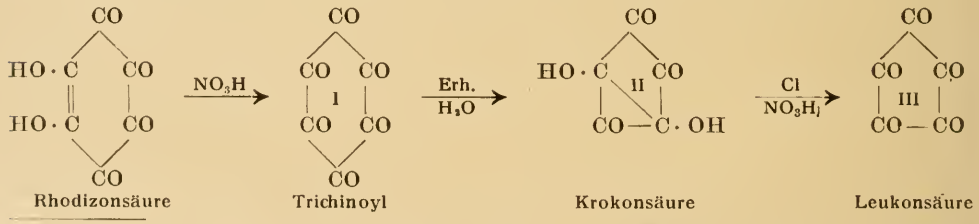


Über Dioxyxylochinon siehe Kehrmann[4]).

d) Sonstige Darstellungsweisen von Polyoxychinonen. Di- und Tri-chinoyl.

Zu dem einzigen theoretisch denkbaren Trioxychinon ist bis jetzt kein Weg gefunden worden. Das Tetroxychinon entsteht, wie oben unter **b)** angegeben (S. 528), bei der Oxydation des Hexaoxybenzols durch Luftsauerstoff in Sodalösung[5]). Nach Maquenne[6]) liefert der Inosit bei der Behandlung mit Salpetersäure Tetroxychinon neben Dioxychinon. Das Tetroxychinon hat den Charakter einer starken zweibasischen Säure und treibt Essigsäure aus ihren Salzen aus.

Das Dioxydichinoyl oder die Rhodizonsäure[7]) und seine Darstellung aus Glyoxal oder Dioxyweinsäure wurde bereits erwähnt. Durch Oxydation mit Salpetersäure gewinnt man aus ihm das Trichinoyl (I)[8]),

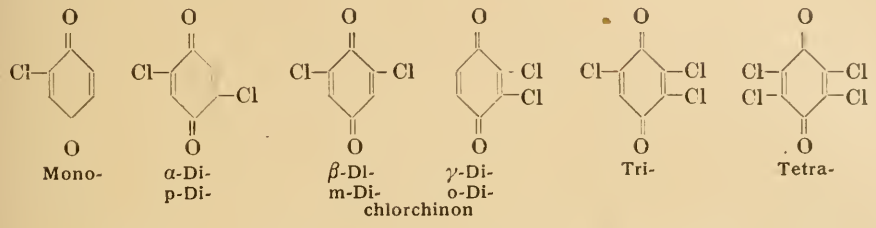


[1]) A. W. Hofmann, B. *11*, 332 (1878). [2]) W. Will, B. *21*, 608 (1888).
[3]) Ciamician u. Silber, B. *26*, 784 (1893). [4]) Kehrmann, B. *23*, 907 (1891).
[5]) Lerch, A. *124*, 28 (1862); Nietzki und Benckiser, B. *18*, 507, 1836 (1885).
[6]) Maquenne, C. r. *104*, 297 (1887); s. a. Maquenne, C. r. *104*, 1719 (1887).
[7]) Heller, A. *24*, 1 (1837); *34*, 232 (1840); Will, A. *118*, 187 (1861); Lerch, A. *124*, 20 (1862); Nietzki und Benckiser, B. *18*, 513, 1838 (1885); Nietzki und Kehrmann, B. *20*, 322 (1887); Nietzki und A. W. Schmidt, B. *21*, 1855 (1888); Nietzki, B. *23*, 3136 (1890); Maquenne, A. ch. [6], *22*, 269, 274 (1891).
[8]) Lerch, A. *124*, 34 (1862); Nietzki und Benckiser, B. *18*, 504, 513 (1885).

das beim Erhitzen mit Wasser unter stürmischer Kohlensäureentwicklung in Krokonsäure (II)[1]) übergeht. Diese läßt sich mit Chlor oder Salpetersäure zu Leukonsäure (III) oxydieren[2]).

4. Halogen-p-chinone.

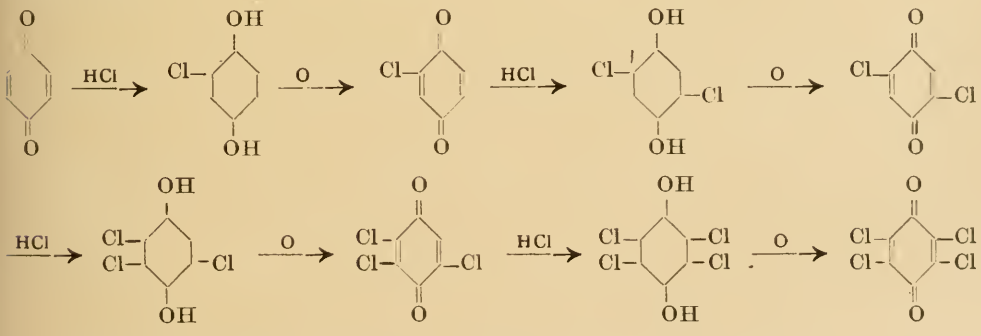
Alle denkbaren Chlorsubstitutionsprodukte des Chinons, nämlich



chlorchinon

sind dargestellt, ausgenommen vielleicht das 2,3- oder o-Dichlor-p-chinon.

1. Mit Ausnahme des β- und γ-Dichlorchinons lassen sich die übrigen leicht in der Weise gewinnen, daß man Chinon in nicht zu verdünnter Chloroformlösung mit Chlorwasserstoff behandelt, das so entstehende Chlorhydrochinon mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydiert und abermals in derselben Weise Chlorwasserstoff darauf einwirken läßt usf.[3]):



Das nach diesem Verfahren entstehende Dichlorchinon[4]) ist p-Dichlorchinon (α-Di-chlorchinon), denn es wird auch bei der Oxydation von p-Dichloranilin gewonnen[5]). Zur Darstellung eignet sich indessen nach Hantzsch und Schniter[6]) die erstangeführte Methode entschieden besser. Man reinigt dabei das Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an Chlor-

[1]) Gmelin, P. *4*, 37 (1825); A. *37*, 58 (1841); Liebig, A. *11*, 182 (1834); Heller, J. pr. *12*, 230 (1837); Will, A. *118*, 177 (1861); Lerch, A. *124*, 35 (1862); Nietzki und Benckiser, B. *18*, 509, 1842 (1885); *19*, 293, 772 (1886); Zincke, B. *20*, 1267, Anm. (1887); Hantzsch, B. *21*, 2430 (1888); Nietzki und Moll, B. *26*, 2186 (1893).

[2]) Will, A. *118*, 183 (1861); Lerch, A. *124*, 40 (1862); Nietzki und Benckiser, B. *19*, 301, 776 (1886). Nietzki und Rosemann, B. *22*, 916 (1889).

[3]) Vgl. Levy und Schultz, A. *210*, 133 (1881); B. *15*, R. 372 (1882).

[4]) Vgl. Staedeler, A. *69*, 300 (1849).

[5]) Levy und Schultz, A. *210*, 133 (1881); B. *15*, R. 372 (1882).

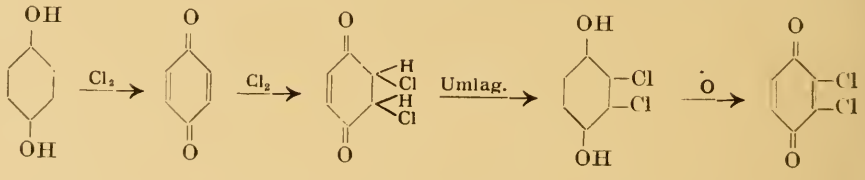
[6]) Hantzsch und Schniter, B. *20*, 2279 (1887).

chinon nicht besonders, sondern suspendiert es einfach in verdünnter Schwefelsäure und oxydiert vorsichtig mit Kaliumbichromat.

2. Monochlorchinon entsteht nach Laubenheimer[1]) auch beim Kochen von 4-Chlor-1,2-Dinitrobenzol mit Natronlauge und nach Kollrepp[2]) aus o-Chlor-p-amidophenol, wenn man dessen schwach angesäuertes Sulfat mit Kaliumbichromat oxydiert. Analog erhält man aus o,o-Dichlor-p-amidophenol das m-Dichlorchinon[3]). Das Chlorchinon ist übrigens nicht wie in der Literatur angegeben[4]) gelbrot, sondern hellcitronengelb. Die Einführung von Chlor in Chinon wirkt hiernach hypsochrom[5]).

Das m-Dichlorchinon entsteht nach Faust[6]) in schlechter Ausbeute durch Oxydation von 2,4,6-Trichlorphenol mit roter rauchender Salpetersäure. Nimmt man aber die Oxydation nach Weselsky[7]) mit salpetriger Säure vor, so wird die Ausbeute ausgezeichnet und eine fast theoretische. Recht gut läßt sich die Oxydation auch mit Chromsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur ausführen[8]). Ein anderer Weg geht vom m-Dichlor-p-phenylendiamin aus, das mit Chromat und Schwefelsäure oxydiert wird[9]). Vorteilhafter ist indessen das erste Verfahren.

3. Das γ- oder o-Dichlorchinon entsteht nach Peratoner und Genco[10]) durch Einwirkung von Sulfurylchlorid bei 0° auf ätherisches Hydrochinon. Dabei wirkt das Sulfurylchlorid zunächst wie $SO_2 + Cl_2$ und oxydiert das Hydrochinon zu Chinon. Das Chinon addiert Chlor und bildet (neben Tetrachlorid) Chinondichlorid, welches durch die schweflige Säure umgewandelt wird in das isomere o- oder γ-Dichlorhydrochinon. Dieses endlich geht durch Oxydation in p-Dichlorchinon über:



Nach den Hollander ist jedoch das 2,3-Dichlor-p-chinon noch nicht bekannt. Er erhielt bei der Oxydation des Chlorhydrochinons mit Chromat und Schwefelsäure in guter Ausbeute Chlor-p-chinon, das nach Peratoner und Genco mit HCl behandelt sich nicht in o- und p-Dichlorhydrochinon zerlegen ließ, sondern bei erneuter Oxydation in der Hauptsache 2,5-Dichlorchinon neben 2,6-Dichlorchinon ergab[11]).

Ein Dichlorchinon wird auch erhalten durch Einwirkung von 25 g Jodchlorid auf 15 g Chinon in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Aus Naphtha

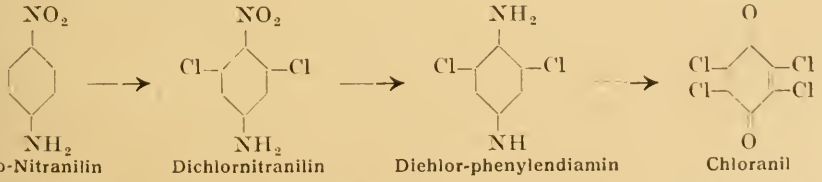
---

[1]) Laubenheimer, B. *9*, 770 (1876).
[2]) Kollrepp, A. *234*, 1 (1886). [3]) Kollrepp, A. *234*, 1 (1886).
[4]) Grünling, J. *1883*, 1004; Beilstein, III. Aufl., III, 332.
[5]) J. Schmidlin, B. *44*, 1705 (1911).
[6]) Faust, A. *149*, 153 (1869). [7]) Weselsky, B. *3*, 646 (1870).
[8]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. Ch. *40*, 480 (1889); B. *23*, R. 152 (1890).
[9]) S. Levy, B. *16*, 1446 (1883).
[10]) Peratoner und Genco, G. *24*, 2, 375 (1894); B. *28*, R. 72 (1895).
[11]) J. A. den Hollander, Rec. *39*, 481 (1920); C. 1921, I, 832.

umkrystallisiert bildet es gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 161°[1]), ist somit wohl als 2,5-Dichlor-p-chinon anzusehen, das diesen Schmelzpunkt zeigt.

Die höher gechlorten Hydrochinone gehen besonders leicht mit salpetriger Säure in Chinone über.

4. Das Tetrachlorchinon oder Chloranil entsteht außer in der oben zuerst angegebenen Weise noch aus verschiedenen andern Verbindungen wie Phenol, Anilin, Isatin, Salicylsäure usw. durch Oxydation. (Siehe II. Bd., S. 64.) Auch bildet es sich bei Einwirkung eines großen Überschusses von Sulfurylchlorid auf ätherisches Hydrochinon[2]). In kleineren Mengen gewinnt man es am bequemsten mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Das hieraus entstehende rohe Chloranil enthält Trichlorchinon, wird aber einheitliches Tetrachlorchinon, wenn man es mit Salzsäure erwärmt und das gebildete Tetrachlorhydrochinon mit Kaliumbichromat oxydiert[3]). Es hat sich ferner gezeigt, daß sowohl Phenol wie alle Chlorphenole, auch das leicht erhältliche Trichlorphenol, Hydrochinon, Salicylsäure, Aspirin und Sulfanilsäure beim Erhitzen mit einem Gemisch konzentrierter Salz- und Salpetersäure leicht in reines Chloranil übergehen[4]). In den gelegentlich als Zwischenkörper auftretenden Nitro- und Dinitrophenolen werden die Nitrogruppen bei Gegenwart genügender Mengen Königswasser alsbald wieder durch Halogen verdrängt. Über die Herstellung von Chloranil aus p-Phenylendiamin und Hydrochinon mit Königswasser siehe noch Datta[5]). Trichlorphenol läßt sich auch mit Chromsäuregemisch zu Chloranil oxydieren. Ein Teil des (2,4,6-)Trichlorphenols dient dabei offenbar zur Chlorierung des andern. Das bereits erwähnte (II. Bd., S. 64) Verfahren von O. N. Witt und S. Toeche-Mittler[6]) geht von dem technisch in großem Maßstabe bereiteten und also leicht zugänglichen Nitranilin aus. Man verwandelt es zunächst in Dichlornitranilin und reduziert dieses alsdann zu Dichlorphenylendiamin, das nun mit Chlorat und Salzsäure in Chloranil verwandelt wird:



Darstellung von 2,6-Dichlor-4-nitroanilin. Zu einer etwa 50° warmen Auflösung von 28 g p-Nitranilin in 250 ccm konzentrierter Salzsäure wird die lauwarme Lösung von 16,4 g Kaliumchlorat allmählich hinzugefügt, dann mit viel Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 36 g = 87% der Theorie. Einmalige Krystallisation aus Eisessig oder einem Gemisch von Alkohol und Eisessig genügt zur Gewinnung eines reinen Präparats vom Schmelzpunkt 185 bis 187°. (Das völlig reine schmilzt bei 188°.)

[1]) C. L. Jackson und E. K. Bolton, Am. Soc. *36*, 1473 (1914); C. *1914*, II, 771.

[2]) Peratoner und Genco, G. *24*, 2, 375 (1894).

[3]) Graebe, A. *263*, 16 (1891); B. *24*, R. 390 (1891).

[4]) R. Kempf und H. Mochrke, D. R. P. 256034; C. *1913*, I, 758; B. *47*, 2615 (1914); C. *1914*, II, 1147.

[5]) R. L. Datta, Am. Soc. *36*, 1011 (1914); C. *1914*, II, 124; vgl. Datta und Fernandes, Am. Soc. *36*, 1007 (1914); C. *1914*, II, 124.

[6]) O. N. Witt und S. Toeche-Mittler, B. *36*, 4390 (1903).

Darstellung von Chloranil aus 2,6-Dichlor-4-nitroanilin. 12 g Dichlornitranilin werden mit 13 g Zinngranalien und 300 ccm konzentrierter Salzsäure reduziert, die kochendheiße Lösung allmählich mit 10 g krystallisiertem Kaliumchlorat versetzt, nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Ausbeute bis zu 90% der theoretischen an rohem Chloranil, das durch einmalige Krystallisation aus Toluol fast analysenrein wird.

Darstellung von Chloranil aus Phenol. Man übergießt Phenol mit konzentriertem Königswasser, mildert die anfangs heftige Reaktion durch Wasserkühlung und erwärmt dann längere Zeit auf dem Wasserbade, bis sich das Chloranil abgeschieden hat. Das so gewonnene Produkt ist frei von Trichlorchinon. Zur Milderung der Reaktion kann man auch das Phenol in Salzsäure lösen und die Salpetersäure zutropfen lassen. Zusatz von Jod steigert die Ausbeute von etwa 60 auf 76%. Im Sonnenlicht verläuft bei Reaktion etwas glatter als im Dunkeln. Chloriert man das Phenol, z. B. durch Lösen in konzentrierter Salzsäure und Sättigen mit Chlor, oder nitriert man es vorher, so steigt die Ausbeute auf etwa 90%.

Die bromierten Chinone lassen sich zum Teil auf ähnliche Weise gewinnen wie die chlorierten. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chinon entsteht neben Bromhydrochinon auch Dibromhydrochinon. Die Darstellung des Bromchinons ist also keine so glatte wie die des Chlorchinons. 2,6-Dibromchinon entsteht beim Erwärmen von Tribromphenolbrom mit Bleiacetat und Eisessig auf 60—70°[1]). Das Tribromchinon gewinnt man am besten durch Behandlung von Hydrochinon mit drei Mol. Brom und nachfolgende Oxydation mittels Eisenchlorid[2]), das Bromanil auf analoge Weise wie das Chloranil aus Phenol (s. Vorschrift oben).

Darstellung von Bromanil aus p-Phenylendiamin[3]). Eine Lösung von 10 g p-Phenylendiamin in 40 ccm Eisessig wird zu 40 ccm Brom unter Kühlung allmählich zugesetzt, das Ganze durchgerührt, über Nacht stehen gelassen, dann auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser versetzt und filtriert. Das dunkle Produkt wird getrocknet und dann zweimal mit 40 ccm Salpetersäure erwärmt und eingedampft. Der dabei verbliebene gelbe Rückstand liefert aus Toluol umkrystallisiert 27—28 g Bromanil. (Schmelzpunkt 295—300°; ganz rein: 300°.)

Wirtschaftlicher ist wohl die

Darstellung von Bromanil aus Hydrochinon[4]). Hydrochinon wird in Eisessig suspendiert und mit 6 Molen Brom versetzt, über Nacht stehen gelassen, Salpetersäure zugegeben und durch Erwärmen überschüssiges Brom vertrieben. Aus dem Eisessig gewinnt man ein bei 290° schmelzendes Produkt, das bei Bedarf aus Toluol umkrystallisiert wird.

Zu den gemischten Chlorbromchinonen gelangt man auf ähnlichen Wegen. So erhält man p-Chlorbromchinon aus Chlorchinon und Bromwasserstoff mit nachfolgender Oxydation des Chlorbromhydrochinons mittels Eisenchlorids[5]). Auch kann es durch direkte Oxydation des p-Chlorbromanilins mit Mangansuperoxyd und heißer verdünnter Schwefelsäure erhalten werden[6]).

m-Dichlor-m-Dibromchinon erhält man durch Bromieren von m-Dichlorchinon (I)[7]). Dasselbe Derivat entsteht aber auch beim Bromieren

---

[1]) Thiele und Eichwede, B. *33*, 673 (1900).

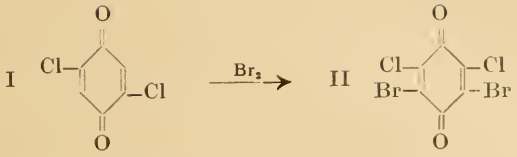
[2]) E. Sarauw, A. *209*, 93 (1881); B. *14*, R. 2584 (1881); vgl. Kehrmann, B. *21*, 3317 (1888). [3]) Graebe und Weltner, A. *263*, 31 (1891).

[4]) H. A. Torrey und W. H. Hunter, Am. Soc. *34*, 702 (1912); C. *1912*, II, 110; vgl. Ling, Soc. *61*, 568. [5]) H. Schultz, B. *15*, 656 (1882).

[6]) Clark, Am. Ch. J. *14*, 553 (1892).

[7]) Siehe Hantzsch und Schniter, B. *20*, 2280 (1887); A. Ling, J. Chem. Soc. *1892*, I, 558; B. *25*, R. 677 (1892).

von p-Dichlorchinon in heißem Eisessig, indem eine Umlagerung stattfindet:



Die Umlagerung tritt erst in der Wärme ein[1]).

p-Dichlorbromchinon entsteht aus p-Dichlorchinon beim Bromieren in der Kälte, m-Dichlorbromchinon aus m-Dichlorchinon und Brom[2]).

Fluor- und ebenso Jodchinon suchten S. Levy und G. Schultz[3]) über die entsprechenden Hydrochinone vergeblich darzustellen. Auch aus Chinon und Jod mit Jodsäure oder Jod und Quecksilberoxyd erhielten sie das Jodchinon nicht.

Jodanil wird aus Bromanil und Jodkali gewonnen, wobei aber in der Hauptsache Dibromdijodchinon neben Bromtrijodchinon entsteht[4]). Aus Phenol, Jod und konzentrierter Salpetersäure nach Analogie von Chlor- und Bromanil läßt es sich nicht darstellen, da dabei u. a. 2,4-Dinitro-6-jodphenol entsteht[5]).

Ein Dijodchinon läßt sich nach R. Seifert[6]) durch Reduktion von Dijod-p-nitrophenol zur Amidoverbindung und Oxydation dieser mit Chrom- und Schwefelsäure gewinnen, ein 2,6-Dijodchinon durch Oxydation von 2,6-Dijod-p-Phenylendiamin mit Chromsäure in der Kälte[7]).

5. Halogen-toluchinone, -xylochinone und -thymochinone.

Ein Chlortoluchinon entsteht nach Claus und Schweitzer[8]) in reichlicher Ausbeute, wenn man Dichlor-o-Kresol mit verdünntem Chromsäuregemisch unter Verwendung überschüssiger Schwefelsäure solange erwärmt, bis die Flüssigkeit rein grün geworden ist. Seine Konstitution ist noch nicht erkannt.

Über Chlor-, Polychlor- und Brom-toluchinon vgl. man K. Schniter[9]).

m-Kresol liefert bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure nach den Angaben von Soudworth[10]) ein Dichlortoluchinon. Ein zweites Dichlortoluchinon entsteht aus dem entsprechenden Hydrochinon[11]).

Trichlortoluchinon ist sowohl aus o- und m-Kresol durch Behand-

---

[1]) A. Ling, J. Chem. Soc. *1892*, I, 558; B. 25, R. 678 (1892).

[2]) A. Ling, J. Chem. Soc. *1892*, I, 558; B. *25*, R. 677 (1892).

[3]) S. Levy und G. Schultz, A. *210*, 133 (1881); B. *15*, R. 372 (1882).

[4]) Torrey und Hunter, l. c. — Über die Einwirkung von Natronlauge auf Jodanil und ein gutes Verfahren zur Darstellung dieses letzteren siehe C. L. Jackson und E. K. Bolton, Am. Soc. *36*, 305, 551 (1914); C. *1914*, I, 1561. — Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Jodanil, wobei neben Jodpentoxyd J_2O_5, Dijodmaleinsäure gewonnen wird, siehe Clarke und Bolton, Am. Soc. *36*, 1899 (1914); C. *1914*, II, 666.

[5]) R. Kempf und Moehrke, C. *1914*, II, 1148.

[6]) R. Seifert, J. pr. Ch. *28*, 437 (1883).

[7]) Willgerodt und Arnold, B. *34*, 3351 (1901).

[8]) Claus und Schweitzer, B. *19*, 928 (1886).

[9]) K. Schniter, B. *20*, 2286ff. (1887).

[10]) Soudworth, A. *168*, 270 (1873).

[11]) Soudworth, A. *168*, 270 (1873).

lung mit Kalichlorat und Salzsäure[1]), wie aus Dichlor-o-Kresol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig darstellbar[2]). Bei diesem letzten Verfahren wird ein Teil des Dichlorkresols zur Bildung des Trichlorproduktes zerstört.

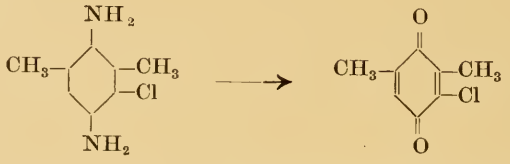
Bromtoluchinon wird aus Bromtoluhydrochinon mittels Eisenchlorids gewonnen.

Di- und Tribromtoluchinon erhielten Canzoneri und Spica[3]) durch direkte Bromierung von Toluchinon in Gegenwart von Wasser.

Über m-Jodtoluchinon und Dijodtoluchinon siehe Kehrmann[4]).

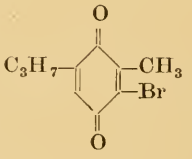
Lagert man an Chlortoluchinon Bromwasserstoff an und an Bromtoluchinon Chlorwasserstoff, so erhält man bei der Oxydation zwei isomere Chlorbromtoluchinone[5]).

Nach ähnlichen Methoden bilden sich die halogenierten Xylochinone, so aus 4-Chlor-2,5-diamido-1,3-xylol mit Eisenchlorid leicht das 4-Chlor-m-xylochinon[6]):



Von den höheren Halogenchinonen ist die Bildungsweise des Dichlorthymochinons zu erwähnen, welches aus Nitrosothymol (Thymochinonoxim) mit rauchender Salzsäure entsteht[7]).

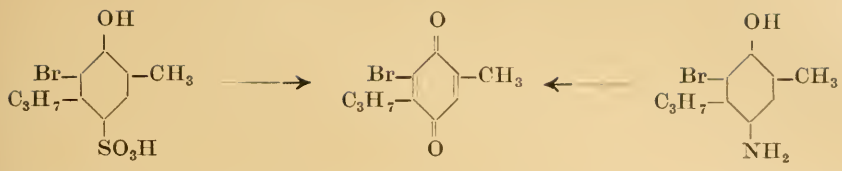
Ein Bromthymochinon erhielten Mazzara und Discalzo[8]) durch Oxydation von o-Brom-p-Amidothymol mit salpetriger Säure (nach Kehrmann[9]) gelingt die Oxydation auch mit Eisenchlorid), Schniter[10]) durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Thymochinon und Oxydation mit Eisenchlorid. Bromiert man Thymol in Eisessig und oxydiert mit Chromsäure, so erhält man ebenfalls ein Bromthymochinon[11]), dieselbe Verbindung endlich auch aus o-Bromthymol-p-sulfosäure mittels Chromsäure. Sie hat folgende Konstitution:



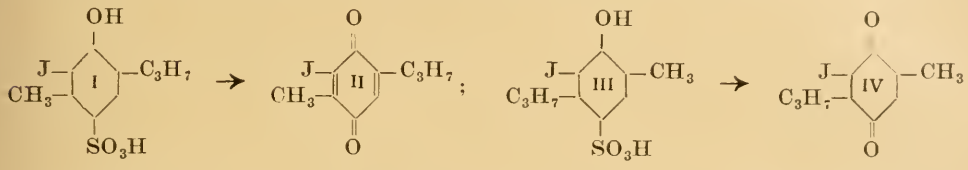
Ein isomeres Bromthymochinon entsteht durch Oxydation von o-Bromcarvacrol-p-sulfosäure sowie von o-Brom-p-amidocarvacrol[12]):

---

[1]) Soudworth, A. *168*, 270 (1873).
[2]) Claus und Riemann, B. *16*, 1602 (1883).
[3]) Canzoneri und Spica, G. *12*, 530 (1882).
[4]) Kehrmann, J. pr. *39*, 392 (1889); B. *22*, R. 484 (1889).
[5]) Schniter, B. *20*, 2287 (1887).
[6]) A. Klages, B. *29*, 314 (1896).
[7]) Sutkowski, B. *19*, 2314 (1886); vgl. Andresen, J. pr. [2], *23*, 169 (1881).
[8]) Mazzara und Discalzo, G. *16*, 197 (1886).
[9]) Kehrmann, B. *22*, 3263 (1889).
[10]) K. Schniter, B. *20*, 1318 (1887).
[11]) Kehrmann, B. *22*, 3263 (1889). [12]) Kehrmann, B. *22*, 3268 (1889).



Glatt sind auch zwei Jodthymochinone (II und IV) zu gewinnen, eines durch Oxydation von o-Jodthymol-p-sulfosäure (I) mit Chromsäure und ein isomeres aus der durch Jodierung der Carvacrol-p-sulfosäure glatt erhältlichen Jodsulfosäure (III) in quantitativer Ausbeute[1]):

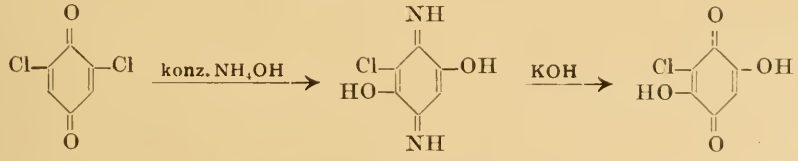


Oxydation von p-Diamidochlorpseudocumol mit Eisenchlorid liefert das Chlorpseudocumochinon[2]).

6. Halogenoxy-p-benzochinone.

Wie das Dianilidochinon (S. 542), so ist auch das Chlordianilidochinon leicht zu spalten. Erhitzt man es mit der zehnfachen Menge eines Gemisches von einem Teil englischer Schwefelsäure mit drei Teilen Alkohol auf dem Wasserbade[3]), so erhält man das Chlor-p-dioxychinon.

m-Dichlorchinon liefert mit alkoholischem Kali in einigen Stunden Chlor-p-dioxychinon in 5—6%iger Ausbeute. Vier- bis fünfmal bessere erhält man aus alkoholischem m-Dichlorchinon mit konzentriertem Ammoniak, indem man das zunächst entstehende Chlordioxychinondiimid mit konzentrierter Kalilauge erwärmt[4]):

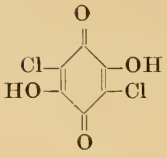


Ein anderer Weg geht vom Dinitroresorcin aus[5]). Man chloriert es in Eisessig, reduziert mit Zinnchlorür in der Kälte und oxydiert das so entstandene Chloramidoresorcin, ohne es zu isolieren, mit Eisenchlorid oder die ammoniakalische Lösung mit Luft zu Chloramidooxychinonimid, das durch kurzes Kochen der alkalischen, nicht aber der sauren Lösung in Chlor-p-dioxychinon übergeführt wird.

p-Dichlor-p-dioxychinon, die sogenannte Chloranilsäure.

---

[1]) Kehrmann, J. pr. *39*, 392 (1889); B. *22*, R. 484 u. 3263 (1889).
[2]) Nietzki und Schneider, B. *27*, 1428 (1894).
[3]) Kehrmann, B. *23*, 906 (1890).
[4]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. *40*, 480 (1889); B. *23*, R. 152 (1890).
[5]) Kehrmann, J. pr. *40*, 494 (1889); B. *23*, R. 152 (1890).



entsteht sowohl aus Tri- wie aus Tetrachlorchinon beim Behandeln mit Natronlauge und Fällen der heißen Lösung mit Salzsäure. Man kann also vom rohen Chloranil ausgehen[1]). Ebenso stellt man aus Bromanil die Bromanilsäure dar[2]). Über Jodanilsäure siehe Literatur[3]), ebenso über Dimethoxy-, Diäthoxy-, Diphenoxy-, Dibenzyloxy-dijod- und Diacetoxy-dibromchinon[4]).

Bromchlor-p-dioxychinon und Jodchlor-p-dioxychinon erhält man nach Kehrmann und Tiesler[5]) aus dem Monochlor-p-dioxychinon mit Brom oder Jod, da das zum Chloratom parastständige Wasserstoffatom leicht substituiert wird.

Läßt man auf Chloranil Kaliumäthylat oder -methylat einwirken, so entstehen zwei isomere Diäthoxy- bez. Dimethoxy-dichlorchinone, ein α- und ein β-Derivat[6]). Je niedriger die Temperatur und je verdünnter das Alkoholat ist, um so mehr β-Verbindung bildet sich. Das α-Derivat entsteht auch aus Silberchloranilat und Jodäthyl[7]).

Auch ein Trichloroxychinon läßt sich aus Chloranil und Alkali darstellen[8]). Zincke und Schaum[9]) gewinnen es unter anderm auch aus Trichlor-p-methoxy-ortho-chinon durch Mineralsäuren.

7. Nitro- und Nitrooxychinone.

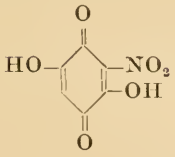
Das durch seine Nichtflüchtigkeit im Dampfstrom ausgezeichnete Nitrochinon entsteht bei der Oxydation eines Nitroamidophenols[10]), das sich aus m-Nitrodiazobenzolimid durch Erwärmen mit Schwefelsäure bereiten läßt.

Darstellung von Nitrobenzochinon. 5 g Nitroamidophenol ($NH_2:NO_2:OH=1:3:4$) werden in $2^1/_2$ l Wasser gelöst und bis zum Verschwinden der roten Farbe mit Schwefelsäure versetzt. Hierauf gibt man eine Lösung von 2,5 g Kaliumbichromat zu und sorgt dafür, daß die Temperatur 20—25° nicht überschreitet. Nach kurzer Zeit füllt sich die Flüssigkeit mit gelben schillernden Krystallen, welche möglichst rasch abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Wendet man vollständig reines Nitroamidophenol an und verarbeitet nur kleine Mengen (0,5—1 g) auf einmal, so ist die Verbindung direkt rein. Andernfalls ist eine Reinigung durch Umkrystallisieren nur unter großem Substanzverlust — infolge partieller Zersetzung beim Erwärmen — möglich.

---

[1]) Graebe, A. *263*, 16 (1891); B. *24*, R. 391 (1891).
[2]) Graebe und Weltner, A. *263*, 31 (1891); B. *24*, R. 391 (1891).
[3]) Torrey und Hunter, C. *1912*, II, 110.
[4]) C. L. Jackson und E. K. Bolton, Am. Soc. *36*, 1473 (1914); C. *1914*, II, 769.
[5]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. *40*, 480 (1889); B. *23*, R. 152 (1890).
[6]) Kehrmann, J. pr. *40*, 365 (1889); B. *23*, R. 109 (1890); s. a. J. pr. *39*, 318 (1889).
[7]) Stenhouse, A. Suppl. *8*, 14 (1873).
[8]) Kehrmann, J. pr. *39*, 318 (1889).
[9]) Zincke und Schaum, B. *27*, 556 (1894).
[10]) P. Friedländer, B. *28*, 1386 (1895).

Ein Nitrodioxychinon der Formel



entsteht beim Erwärmen von Nitrodiimidohydrochinon, das beim Nitrieren von Diamido- sowie Diimidohydrochinon gebildet wird, mit verdünnter Kalilauge[1]). Auch aus symmetrischem Diamidoresorcin kann es durch Nitrierung und Behandlung des Produkts mit Kalilauge gewonnen werden[2]). Die Verbindung ist eine starke Säure und kann mit verdünnten Mineralsäuren aus ihren Alkalisalzen nicht freigemacht werden.

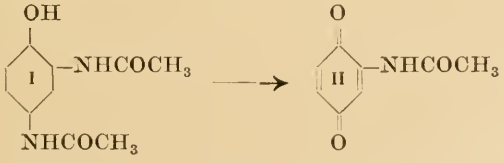
Am bequemsten ist das p-Dinitro-p-dioxychinon, die sogenannte Nitranilsäure von Nietzki, zugänglich. Man gewinnt sie am besten aus Chloranil mit Natriumnitrit[3]).

Darstellung von nitranilsaurem Natrium. Eine heiß gesättigte Lösung von 4 g Chloranil in Aceton wird allmählich unter Umschütteln zu einer auf 80—90° erwärmten konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 g Natriumnitrit gegeben. Es entsteht zunächst dunkelrotbraune Färbung. Dann fällt sehr bald ein schweres gelbes krystallinisches Pulver. Es wird abfiltriert, der Rest aus dem Filtrat durch Natronlauge gefällt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das Salz wird durch Säuren nicht zerlegt.

Auch durch Nitrieren des p-Dioxychinons[4]) und Diacetylhydrochinons sowie von Dinitrobrenzcatechin[5]) mit Salpeterschwefelsäure wird Nitranilsäure erhalten. Bei diesem letzten Verfahren entstehen intermediär anscheinend Tetranitroverbindungen, die dann zwei Nitrogruppen gegen Hydroxyle austauschen. Nietzki[6]) empfiehlt als Vereinfachung an Stelle des Diacetylhydrochinons ein Gemisch aus diesem, überschüssigem Essigsäureanhydrid und Eisessig, wie es aus Hydrochinon, käuflichem Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird, direkt zu nitrieren.

8. Amido-, Amidooxy- und Amidohalogenbenzochinone.

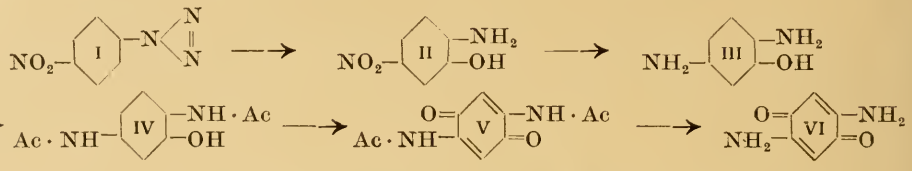
1. Das Amidobenzochinon ist nicht bekannt, wohl aber das Acetaminochinon (II), das sich aus Diacetaminophenol (I) mit Chrom- und Schwefelsäure darstellen läßt[7]).



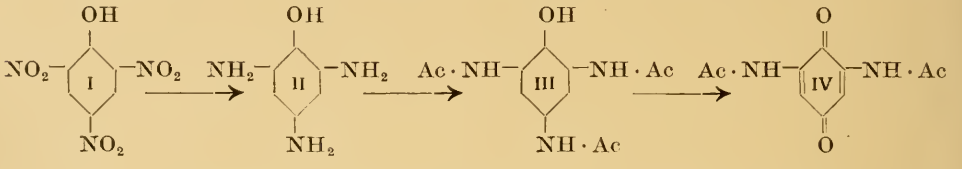
Das p-Diamidochinon entsteht aus p-Nitrodiazobenzolimid auf folgendem Wege: Das p-Nitrodiazobenzolimid (I) wird mit einem Gemisch

[1]) Nietzki und Fr. Schmidt, B. *22*, 1659 (1889).
[2]) Nietzki und Fr. Schmidt, B. *22*, 1659 (1889).
[3]) Nef, B. *20*, 2028 (1887).
[4]) Nietzki und Schmidt, B. *22*, 2375 (1889).
[5]) Nietzki und Moll, B. *26*, 2183 (1893).
[6]) R. Nietzki, B. *43*, 3457 (1910); C. *1911*, I, 70.
[7]) Kehrmann und Bahatrian, B. *31*, 2399 (1898).

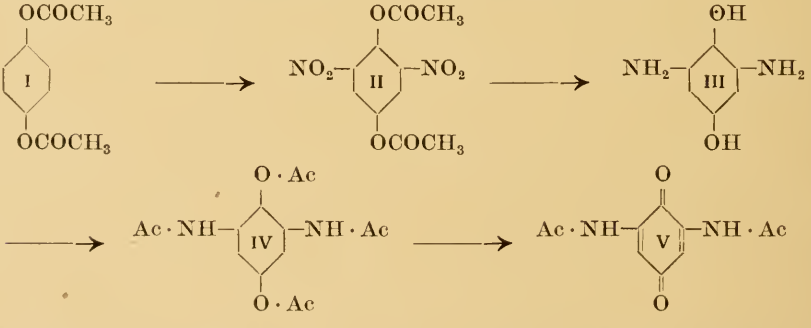
von 2 Volumen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Volum Wasser gelinde bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt[1]) und so in Nitroaminophenol (II) verwandelt, dieses zu Oxy-p-phenylendiamin (III) reduziert. Dessen Diacetylderivat (IV) geht durch Chromsäure in Eisessig ziemlich glatt in Diacetaminochinon (V) über, welches durch Verseifen mit Schwefelsäure 1,4-Diaminochinon (VI) liefert[2]).



In Form eines Diacetylderivats (IV) wird das m-Diamidochinon durch Reduktion der Pikrinsäure (I) zu Triamidophenol (II) Acetylierung und Oxydation des entstandenen Triacetylproduktes (III) gewonnen[3]):



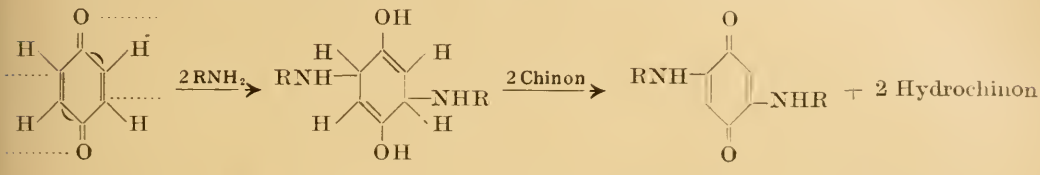
Ein anderes Verfahren geht vom Diacetylhydrochinon (I) aus, das durch Nitrieren in Dinitrodiacetylhydrochinon (II) verwandelt werden kann. Durch Reduktion mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure in der Wärme (wobei die Acetylgruppen abgespalten werden) erhält man Diamidohydrochinon (III), daraus durch Acetylierung Tetracetyldiamidohydrochinon (IV), das mit Alkalien beim Einblasen von Luft in reichlicher Menge ebenfalls in m-Diacetaminochinon übergeht (V)[4]):



Ein Phenyl-p-diamidochinon wurde aus Anilinoacetaminochinon gewonnen[5]), das aus dem schon erwähnten Acetaminochinon mit alkoholischem Anilin entsteht. Das Anilinoacetaminochinon geht bei der Reduktion unter Abspaltung des Acetyls in Phenyldiaminohydrochinon über, das beim Schütteln mit ammoniakalischer Flüssigkeit und Luft Phenyldiaminochinon ergibt.

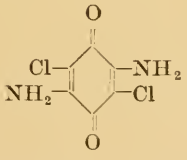
[1]) Kehrmann und Betsch, B. *30*, 2097 (1897).
[2]) Kehrmann und Betsch, B. *30*, 2097 (1897).
[3]) Bamberger, B. *16*, 2402 (1883).
[4]) Nietzki, B. *2*, 470 (1869); Nietzki und Preusser, B. *19*, 2248 (1886); *20*, 797 (1887). [5]) Kehrmann und Bahatrian, B. *31*, 2400 (1898).

2. Außer den angeführten Methoden gibt es andere, die auf direkter Einführung von Amido- oder substituierten Amidogruppen beruhen. Die Methode verdankt ihre Bedeutung der Eigenschaft der Chinone, wie andere Verbindungen so auch Amine leicht zu addieren. Mit Hilfe der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen ist der Anlagerungsprozeß wohl so zu interpretieren, daß die beiden konjugierten Systeme des Chinons (C : O und C : C-Doppelbindung) je eine Molekel des Amins (das heißt dessen Teilstücke) an ihre Endpunkte anlagern[1]):



Das im Momente des Entstehens dieses Anlagerungsproduktes noch unveränderte Chinon oxydiert es alsdann zu Diamidochinon und geht dabei selbst in Hydrochinon über. Entsprechend der von A. W. Hofmann[2]) herrührenden Gesamtgleichung bildet sich also bei der Einwirkung des Amins auf drei Molekeln Chinon eine Molekel Diaminochinon neben zwei Molekeln Hydrochinon.

Ammoniak selbst ist nur in einzelnen Fällen verwandt worden, und zwar in solchen, wo ein Austausch von Halogen gegen den Aminorest möglich ist. So erhält man leicht ein p-Dichlordiamidochinon der Formel



durch Behandlung von Chloranil mit alkoholischem Ammoniak[3]). Analog entsteht aus Chloranil und Anilin Dichlordianilidochinon[4]). Wäßriges Ammoniak erzeugt in ähnlicher Weise aus Chloranil Chloranilaminsäure[5]).

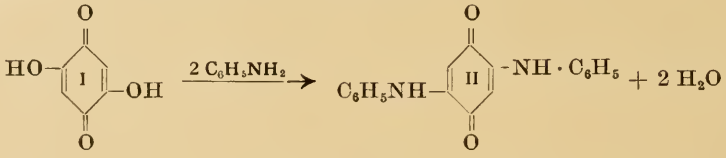
Ein Dijoddiamidochinon kann durch Erwärmen von Jodanil mit alkoholischem Ammoniak, ein Dijoddianilido- und Dijod-di-p-toluido-chinon aus Dijod-diphenoxychinon und Anilin bzw. p-Toluidin gewonnen werden[6]).

Bei den halogenfreien Chinonen ist dagegen wie erwähnt die Addition der Amine als von einem Oxydationsprozeß gefolgt anzusehen. Diese Oxydation kann gegebenenfalls außer durch überschüssiges Chinon auch durch den Luftsauerstoff bewirkt werden. So bildet sich nach Mylius[7]) Tetramethyldiamidochinon aus Chinon und 10%iger alkoholischer Dimethylaminlösung bei Luftzutritt, und man erhält dieselbe Verbindung, wenn man statt vom Chinon vom Hydrochinon ausgeht.

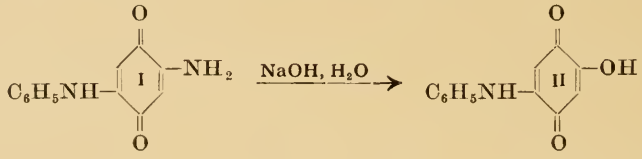
---

[1]) Vgl. Rügheimer, A. *287*, 56 (1895); Posner, A. *336*, 112 (1904).
[2]) A. W. Hofmann, Jb. *1863*, 415. [3]) Laurent, Berzelius, Jb. *25*, 850.
[4]) A. W. Hofmann, Pr. R. S. *13*, 4.
[5]) Erdmann, A. *37*, 343 (1841); *48*, 315 (1843).
[6]) C. L. Jackson und E. K. Bolton, Am. Soc. *36*, 1473 (1914); C. *1914*, II, 770.
[7]) Mylius, B. *18*, 468 (1885).

Das charakteristischste, zugleich das am längsten bekannte Amidochinon ist das Dianilidochinon (II) A. W. Hofmanns[1]), das aus Chinon und Anilin in glatter Reaktion[2]), nach Nietzki und Fr. Schmidt[3]) auch aus p-Dioxychinon (I) und Anilin entsteht:



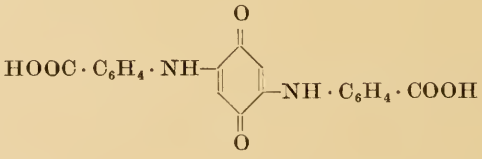
Die Umwandlung des Tetramethyldiamidochinons in ein Dimethylaminooxychinon bewirkt man durch Lösen in kalter verdünnter Salzsäure[4]). (Heiße Säure sowie heißes verdünntes Alkali verwandelt in Dioxychinon. S. S. 527.) Ebenso erhält man Anilinooxychinon (II) durch Erhitzen von Phenyldiaminochinon (I) mit ganz verdünnter Natronlauge[5]):



Man erwärmt bis zur erfolgten Auflösung, nicht länger, da sonst auch der Anilinrest abgespalten wird.

Zur analogen Darstellung des Anilinooxytoluchinons erwärmt man das Dianilidotoluchinon mit alkoholischer Schwefelsäure[6]). Das Dianilidotoluchinon entsteht leicht aus Toluchinon und Anilin[7]), ebenso das Dianilidoxylochinon aus p-Xylochinon und Anilin[8]).

Völlig analog dem Anilin wirken andere Amine, so o- und p-Toluidin[9]), auf das Chinon ein. Auch Anthranilsäure reagiert in warmer alkoholischer Lösung mit Chinon[10]) und bildet die Verbindung



nach der Gleichung

$$2\,NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH + 3C_6H_4O_2 = O_2C_6H_2(NHC_6H_4COOH)_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

Vgl. Abschnitt B. III dieses Kapitels: Verhalten der Chinone gegenüber Aminen.

---

[1]) A. W. Hofmann, Jb. *1863*, 415.
[2]) Zincke und Hebebrand, B. *16*, 1556 (1883).
[3]) Nietzki und Schmidt, B. *22*, 1653 (1889).
[4]) Kehrmann, B. *23*, 905, 906 (1890).
[5]) Kehrmann und Bahatrian, B. *31*, 2401 (1898).
[6]) Zincke und v. Hagen, B. *16*, 1560 (1883).
[7]) Zincke und Hebebrand, B. *16*, 1558 (1883).
[8]) Pflug, A. *255*, 168 (1889); Will und Pukall, B. *20*, 1130 (1887) zitieren eine Anzahl anderer Arbeiten über die Vereinigung von Ammoniak und Aminen mit Chinonen.
[9]) Zincke und Hebebrand, B. *16*, 1558 (1883).
[10]) J. Ville und Ch. Astre, C. r. *120*, 684, 878 (1895).

Nach E. Fischer und Hans Schrader reagieren ganz ähnlich Glykokoll- und Alanin-ester mit Chinon, Glykokollester mit Toluchinon[1]).

Das Nitrochinon bildet mit Anilin Dianilidonitrochinon[2]). Befindet sich jedoch umgekehrt die Nitrogruppe nicht im Chinon, sondern im Anilin, so treten Modifikationen ein. So vereinigt sich Chinon mit o- und p-, nicht aber mit m-Nitranilin[3]). Die gechlorten Chinone hinwiederum reagieren nur mit m-, nicht aber mit o- und p-Nitranilin[4]).

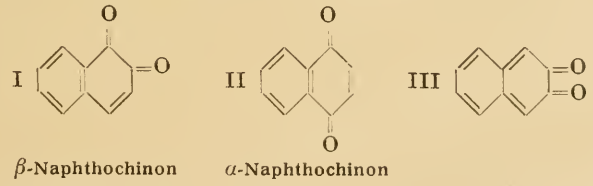
Da die Theorie das Entstehen der Diaminochinone aus Chinonen und Aminen auf Addition mit folgender Oxydation zurückführt, kann man gegebenenfalls die Diamidochinone auch aus den entsprechenden Hydrochinonen durch Oxydation gewinnen, ohne daß die Aminogruppen hierbei angegriffen werden.

So entsteht durch Oxydation von Chlordiamidohydrochinon mit Eisenchlorid ein Chlordiamidochinon[5]). Über Chlordianilidochinon siehe Niemeyer[6]), über Oxydation von Anilinochinonen Braß[7]).

Ein Acetaminochlorchinon kann man aus Acetaminochinon darstellen[8]). Man wandelt es in Eisessiglösung mit konzentrierter Salzsäure in Chloracetaminohydrochinon um, verdünnt mit Wasser und setzt Chrom-Schwefelsäure zu, die in reichlicher Menge das Chinon ausscheidet.

9. Naphthochinone.

Von den drei theoretisch denkbaren Napththochinonen

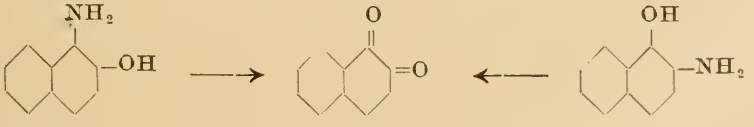


β-Naphthochinon α-Naphthochinon

ist das der Formel III nicht bekannt. Die Darstellung der beiden andern gelingt auf mehreren interessanten Wegen.

β-Naphthochinon.

Sowohl durch Oxydation des α-Amido-β-naphthols wie des β-Amido-α-naphthols kann man zum β-Naphthochinon gelangen:



[1]) E. Fischer und H. Schrader, B. *43*, 525 (1910).
[2]) Friedlaender, B. *28*, 1387 (1895).
[3]) Hebebrand, B. *15*, 1903 (1882).
[4]) Niemeyer, A. *228*, 322 (1885); B. *18*, R. 441 (1885).
[5]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. *40*, 480 (1889).
[6]) Niemeyer, A. *228*, 336 (1885).
[7]) K. Braß, B. *46*, 2907 (1913); C. *1913*, II, 1673; K. Braß und O. Popp, B. *53*, 446 (1920); C. *1920*, I, 646.
[8]) Kehrmann und Bahatrian, B. *31*, 2402 (1898).

So geht das erstgenannte Amidonaphthol mit Chromsäure[1]) oder besser Eisenchlorid[2]) mit fast quantitativer Ausbeute in das Chinon über. Auch mit salpetriger Säure gelingt die Oxydation[3]).

Von wesentlicher Wichtigkeit für die Darstellung der beiden Chinone sind daher **Darstellungsmethoden für die beiden Amidonaphthole.**

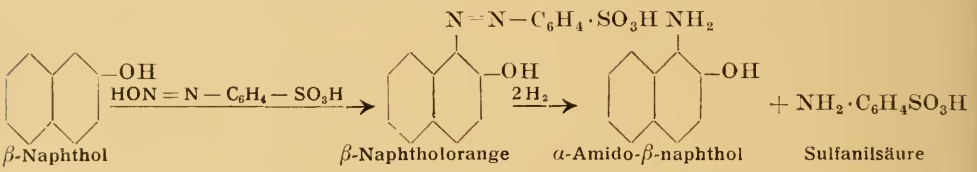
1. Das α-Amido-β-naphthol kann man aus β-Naphthylamin gewinnen, dessen Acetylverbindung man zunächst zu α-Nitroacetnaphthalid nitriert. Dieses wird mit verdünnter Natronlauge in α-Nitro-β-naphthol übergeführt und alsdann zur Amidoverbindung reduziert.

2. Auch die Reduktion von α-Nitroso-β-naphthol führt zum Ziel.

3. Besser aber bereitet man α-Amido-β-napthol durch Spaltung von β-Naphtholorange (Orange II)[4]).

Darstellung von β-Naphtholorange[5]). 40 g Sulfanilsäure, 300 ccm Wasser und 12 g Natriumcarbonat werden zu einer Lösung vereinigt und mit 17 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt, mit 24 g konzentrierter Schwefelsäure in 150 ccm Wasser bei 30° angesäuert und der entstandene Brei bei 20° langsam in eine Lösung von 33 g β-Naphthol in 19 g Natron und 250 ccm Wasser eingetragen.

Nach Liebermann[6]) erleidet β-Naphtholorange ähnlich vielen anderen Azoverbindungen (vgl. Bd. IV „Azo-, Diazo- usw. Gruppe) bei der Reduktion Spaltung unter Bildung von α-Amido-β-naphthol nach folgendem Schema:



Die reduktive Spaltung wird am besten nach O. N. Witt[7]) ausgeführt, oder nach Grandmougin und Michel[8]), die das Verfahren ein wenig modifiziert haben:

Spaltung von β-Naphtholorange in α-Amido-β-naphthol und Sulfanilsäure. Zur Lösung von 100 g Orange II (Mandarin) in 1 l siedenden Wassers fügt man unter Umschwenken eine heiße Lösung von 130 g Zinn in ¾ l technischer Salzsäure. (Zur Mäßigung der Reaktion zwischen Salzsäure und Zinn löst man das letztere in drei Portionen allmählich in der Säure. Zum Schluß sind einige Tropfen Platinchlorid von Vorteil.) Ein intermediär entstehender roter Niederschlag löst sich wieder auf. Ist die Flüssigkeit zuletzt nicht ganz entfärbt, so genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Sollten in der entfärbten Flüssigkeit Unreinigkeiten sein, so kann man filtrieren, muß aber rasch arbeiten, um ein Auskrystallisieren auf dem Filter zu verhüten. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen vollständig zu einem Brei glänzender Krystalle von salzsaurem α-Amido-β-naphthol. Dieselben sind fast rein, speziell zinn- und sulfanilsäurefrei. Man filtriert sie ab und wäscht mit etwas Salzsäure nach. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Bei dieser Spaltung wird also die Sulfanilsäure, die zur Bereitung des Orange II diente, zurückgewonnen. Daß sich das α-Amido-β-naphtholchlorhydrat so bequem von ihr trennen läßt, ist dem Umstande zuzuschreiben, daß unter den genannten Bedingungen die Sulfanilsäure, die sich direkt in Salzsäure nicht löst, ein lösliches salzsaures Salz bildet, das in der Mutterlauge bleibt[9]).

---

[1]) Stenhouse und Groves, A. *189*, 145 (1877); *194*, 202 (1878); B. *10*, 1597 (1877); *11*, 1695 (1878); Soc. *32*, 47 (1877).

[2]) Groves, Soc. *45*, 291 (1884); B. *17*, R. 531 (1884).

[3]) O. Michel und E. Grandmougin, B. *25*, 3430 (1892). Vgl. dagegen Meldola und Morgan, Soc. *55*, 121 (1889).

[4]) Liebermann, B. *14*, 1310 (1881); vgl. P. Jacobson, B. *14*, 803 (1881); Liebermann u. Jacobson, A. *211*, 30 (1882). [5]) Befand sich früher im Handel.

[6]) Liebermann, B. *14*, 1310 (1881). [7]) O. N. Witt, B. *21*, 3472 (1881).

[8]) Grandmougin und Michel, B. *25*, 981 (1892).

[9]) Vgl. O. N. Witt, B. *21*, 3473 (1888); Grandmougin und Michel, B. *25*, 975 (1892).

Oxydation von α-Amido-β-naphthol zu β-Naphthochinon. 30 g α-Amido-β-naphtholchlorhydrat werden in einer kalten Mischung von 30 ccm Schwefelsäure und 120 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Umrühren in eine durch eingeworfenes Eis kalt gehaltene Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 200 ccm Wasser gegossen. Das sich sofort abscheidende prachtvoll gelbe β-Naphthochinon wird abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Es ist dann vollkommen rein und haltbar. Ausbeute 15—18 g, entsprechend 60—70% der Theorie.

Lagodzinski und Hardine[1]) vereinigen die Darstellung des α-Nitroso-β-naphthols mit derjenigen des β-Naphthochinons in folgender Weise:

Darstellung von β-Naphthochinon aus β-Naphthol. 50 g fein zerriebenes β-Naphthol werden in 500 ccm Wasser und 14 g Ätznatron unter schwachem Erwärmen gelöst, mit 1 l Wasser verdünnt und mit 25 g Natriumnitrit gut durchgerührt, sodann mit 500 g Eis und unter fortwährendem Rühren allmählich mit ca. 700 ccm 10%iger Schwefelsäure versetzt. Das Nitrosonaphthol scheidet sich bald in Form eines hellgrünlichgelben Niederschlages aus. Nach 2—3 Stunden wird koliert und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis die Waschlaugen nur sehr schwach sauer reagieren, das Nitrosonaphthol mit 300 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und auf 1200 ccm verdünnt. Man erwärmt eine Zeitlang auf dem Wasserbade, umwickelt den Kolben mit einem Tuch und leitet in das warme Nitrosonaphtholnatrium einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man leicht an der Ausscheidung von weißen Kryställchen von Amidonaphthol. Dieses wird auf einem Porzellantrichter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in eine Schale gebracht, mit 700 ccm 5%iger Schwefelsäure, welche man zweckmäßig vorher auf 70—80° erwärmt, übergossen und zuletzt durch ein Faltenfilter filtriert. Den zurückbleibenden Schwefel wäscht man noch mit weiteren 700 ccm 5%iger Schwefelsäure nach. Die Lösung des schwefelsauren Amidonaphthols wird durch Einwerfen eines größeren Eisstückes schnell abgekühlt und zuletzt mit einer Auflösung von 35 g Kaliumbichromat oxydiert. Das β-Naphthochinon fällt dabei in Form feiner orangegelber Nadeln aus. Es wird sofort filtriert und aufs sorgfältigste von Schwefelsäure befreit. Ausbeute 47.5 g trocknes Produkt, d. i. 86,6% der Theorie.

Das β-Amido-α-naphthol stellt ein weniger vorteilhaftes Ausgangsmaterial zur Darstellung des β-Naphthochinons vor. Man gewinnt es leicht durch Reduktion von β-Nitro-α-naphthol mit Zinn und Salzsäure[2]). Eine andere Methode beruht auf der Spaltung von o-Azoverbindungen des α-Naphthols. Diese lassen sich durch Kuppelung von α-Naphthol mit Diazoverbindungen allerdings nicht erhalten, indem hierbei p-Oxyazoverbindungen entstehen[3]). Man gewinnt sie nur aus β-Naphthochinon und Phenylhydrazin[4]) oder p-Phenylhydrazinsulfosäure[5]).

Die beste Methode ist die Reduktion von β-Nitroso-α-naphthol mit Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff nach Liebermann und Jacobson[6]).

Darstellung von β-Amido-α-naphthol aus β-Nitroso-α-naphthol. Man schlämmt 25 g feinverteiltes (durch Auflösen in Alkali und Fällen mit Säure erhaltenes) β-Nitroso-α-naphthol in 70 g konzentrierter Salzsäure auf und fügt unter Abkühlen 250 ccm einer 2 Molekeln pro Liter haltenden Zinnchlorürlösung hinzu. Die Verbindung wird entfärbt, und es bildet sich das Zinndoppelsalz des Amidonaphthols, nach viertelstündigem Stehen wird filtriert, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die filtrierte Lösung in einer offenen Schale, aber unter be-

[1]) Lagodzinski und Hardine, B. *27*, 3076 (1894).
[2]) Liebermann und Dittler, A. *183*, 248 (1876).
[3]) Nölting und Grandmougin, B. *24*, 1603 (1891).
[4]) Zincke und Bindewald, B. *17*, 3026 (1884); Zincke und Rathgen, B. *19*, 2482 (1886). [5]) Nölting und Grandmougin, B. *24*, 1597 (1891).
[6]) Liebermann und Jacobson, A. *211*, 55 (1882); Grandmougin und Michel, B. *25*, 974 (1892).

ständigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff eingedampft. Nachdem genügend eingedampft ist, filtriert man von violetten Oxydationsprodukten ab. Beim Abkühlen krystallisiert meistens schon das Chlorhydrat heraus. Den Rest kann man durch Sättigen mit Salzsäuregas abscheiden. Die Verarbeitung der Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes lohnt nicht. Das so erhaltene, meist violettgefärbte salzsaure Amidonaphthol reinigt man durch eventuell wiederholtes Auflösen in wenig siedendem Wasser und Wiederausfällen mit starker Salzsäure. Zusatz von etwas schwefliger Säure ist vorteilhaft. Die Reinigung ist nötig, da sonst nach kurzer Zeit hochgradige Zersetzung eintritt. Es scheint empfehlenswert, sich vor dem Gebrauch das Produkt frisch darzustellen.

Die Oxydation zum Chinon wird ähnlich der des α-Amido-β-naphthols (S. 545) ausgeführt.

Erwähnt sei noch die Beobachtung von Zincke[1]), wonach β-Naphthochinon auch bei der Oxydation von α,β-Dioxynaphthalin mit Eisenchlorid erhalten wird.

β-Phenylnaphthochinon entsteht aus β-Phenylnaphthalin mit Chromsäure in Eisessig[2]).

α-Naphthochinon.

Das α-Naphthochinon ist eines der zugänglichsten mehrkernigen Chinone und aus verschiedenen Verbindungen zu gewinnen, so aus Naphthalin, α-Naphthylamin, 1,4-Diamido- und 1,4-Dioxynaphthalin sowie 1,4-Amidonaphthol.

1. Die Oxydation des Naphthalins zum α-Naphthochinon ist nach dem Vorgang von Groves[3]) von Miller[4]) ausgearbeitet worden:

Oxydation von Naphthalin zu α-Naphthochinon. In eine durch Eiswasser abgekühlte Lösung von 100 g Chromsäure in 740 g 80%iger Essigsäure wird allmählich unter beständigem Umrühren eine Lösung von 100 g Naphthalin in 1000 g 99%iger Essigsäure gegeben und das Ganze dann ungefähr 3 Tage lang unter zeitweiligem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Fällung des Chinons sind 8,5 l Wasser erforderlich. Dasselbe wird dabei fast rein erhalten. Die Ausbeute erreicht die Hälfte des angewandten Naphthalins.

2. Wie durch reduktive Spaltung des β-Naphtholorange das α-Amido-β-naphthol dargestellt wird, so läßt sich analog aus α-Naphtholorange (Orange I) das 1,4-Amidonaphthol gewinnen, das bei der Oxydation leicht in α-Naphthochinon übergeht[5]).

Darstellung von α-Naphtholorange. (Benzol-4-sulfosäure-1-azo-α-naphthol.) $C_{10}H_6(OH)\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. Zu diesem Zweck kuppelt man in bekannter Weise diazotierte Sulfanilsäure mit α-Naphthol und spaltet das entstandene Orange I mit Zinnchlorür und Salzsäure[6]). Als Oxydationsmittel des 1,4-Amidonaphthols dienen Chromsäure oder Eisenchlorid. Sehr glatt oxydiert auch die salpetrige Säure[7]), die auch bei starker Abkühlung der Reaktionsflüssigkeit keine Spur einer Diazoverbindung, vielmehr sofort α-Naphthochinon erzeugt[8]). Zur Erzielung guter Ausbeute bei der Oxydation arbeitet man am besten mit möglichst konzentrierter Lösung, da das α-Naphtho-

[1]) Zincke, A. *278*, 275 (1892).

[2]) Zincke und Breuer, B. *11*, 1403 (1878); A. *216*, 302 (1883); *226*, 47 (1884); *240*, 137 (1887); vgl. R. Stoermer und O. Kippe, B. *36*, 4010 (1903), sowie E. Bamberger und F. Chattaway, B. *26*, 1749 (1893).

[3]) Groves, A. *167*, 357 (1873).

[4]) Miller, J. *1884*, [1], 414; B. *17*, R. 355 (1884).

[5]) Grandmougin und Michel, B. *25*, 976 (1892).

[6]) Liebermann, B. *14*, 1795 (1881).

[7]) Liebermann und Dittler, A. *183*, 248 (1876); D. R. P. 55401; B. *24*, R. 482 (1891); Grandmougin und Michel, B. *25*, 977 (1892).

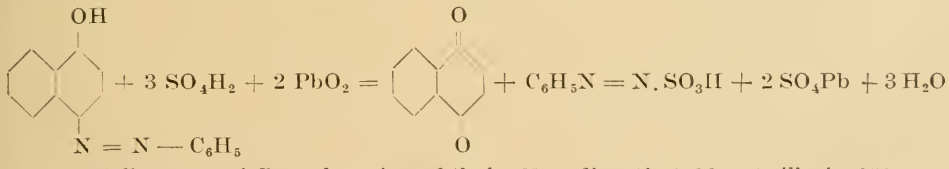
[8]) Grandmougin und Michel, B. *25*, 977 (1892).

chinon sich ziemlich leicht in Wasser löst, aus dem es sich allerdings mit Äther leicht extrahieren läßt.

Darstellung von 1,4-Amidonaphthol aus technischem α-Naphtholorange[1]. 1 kg technisches Orange I wird in 5 l Wasser eingerührt und durch eingeleiteten Dampf in Lösung gebracht. Die siedend heiße Lösung wird auf einmal eingegossen in eine warme Lösung der gerade genügenden Menge Zinnsalz in 5 l konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,19. (Nach Grandmougin und Michel[2]) wird das Zinnchlorür durch Zinn und Salzsäure ersetzt.) Gewöhnlich braucht man 1100 g Zinnsalz (reiner Farbstoff würde 1210 g erfordern). Nach der augenblicklich erfolgten Reaktion läßt man noch 2 l kalte konzentrierte Salzsäure unter gutem Umrühren einfließen. Hierdurch scheidet sich fast alles salzsaure Amidonaphthol absolut zinn- und sulfanilsäurefrei aus. Sobald die Flüssigkeit sich auf 40—50° abgekühlt hat, filtriert man und wäscht das Salz noch mit verdünnter Salzsäure aus. Aus 1 kg Orange erhält man 360 g trocknes reines Amidonaphtholchlorhydrat.

3. Ein leicht darstellbares Ausgangsmaterial zur Bereitung von α-Naphthochinon ist auch das p-Naphthylendiamin, das nach Bamberger und Schiffelin[3]) dargestellt, nach Grandmougin und Michel[4]) oxydiert wird, indem man zu einer stark gekühlten Lösung des Sulfats der Base in Wasser und Salzsäure Nitritlösung fließen läßt. Bildung einer Diazoverbindung bei dieser Operation ist auch hier nicht zu beobachten. Es tritt vielmehr sofort das Chinon auf.

4. Eine der Spaltung von Naphtholorange ähnliche Spaltung hat Lauth[5]) beim p-Benzolazo-α-naphthol beobachtet. Sie tritt jedoch nicht unter der Wirkung eines Reduktionsmittels, sondern umgekehrt bei der Oxydation mittels Schwefelsäure und Bleisuperoxyd bereits in der Kälte bei längerem Stehen ein und führt direkt zum Naphthochinon:



Darstellung von 4-Benzolazo-1-naphthol. Man diazotiert 93 g Anilin in 250 ccm Wasser und 200 ccm rauchender Salzsäure bei 0° mit 1 Mol.-Gew. gesättigter Natriumnitritlösung und gießt das eiskalte Gemisch in die kalte Lösung von 155 g α-Naphthol in 2 l Alkohol. Nach 24 Stunden filtriert man das ausgefallene salzsaure Salz ab, führt es durch Übergießen mit konzentrierter Kalilauge in das Kaliumsalz über und zerlegt dieses nach der Filtration durch verdünnte Säure.

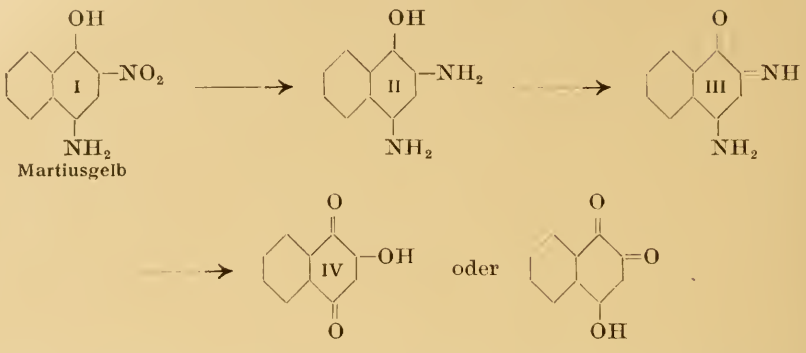
Ob sich eine reduktive Spaltung des Benzolazonaphthols zu Anilin und Amidonaphthol durchführen läßt, ist ungewiß. Die Derivate des Benzolazo-α-naphthols liefern mit Zinn und Salzsäure jedenfalls keine Spaltprodukte, sondern Hydrazoverbindungen[6]).

10. Oxynaphthochinone.

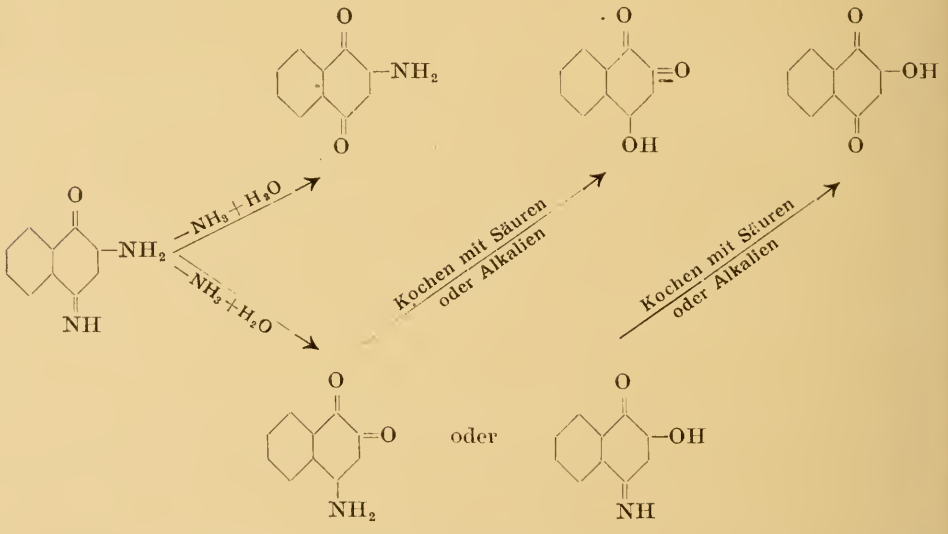
1. Martiusgelb, Dinitro-α-Naphthol (I), läßt sich glatt zu 2,4-Diamido-α-naphthol (II) reduzieren. Dieses geht in alkalischer Lösung schon an der Luft, schneller mit Eisenchlorid

[1]) P. Seidel, B. *25*, 423 (1892).
[2]) Grandmougin und Michel, B. *25*, 976 (1892).
[3]) Bamberger und Schiffelin, B. *22*, 1381 (1889).
[4]) Grandmougin und Michel, B. *25*, 977 (1892).
[5]) Ch. Lauth, C. r. *112*, 1512 (1891); B. *24*, R. 733 (1891).
[6]) Goldschmidt und Brubacher, B. *24*, 2313 (1891).

in Amidonaphthochinonimid (III) über, das beim Kochen mit Kalilauge 2-Oxy-α-naphthochinon (IV) ergibt:



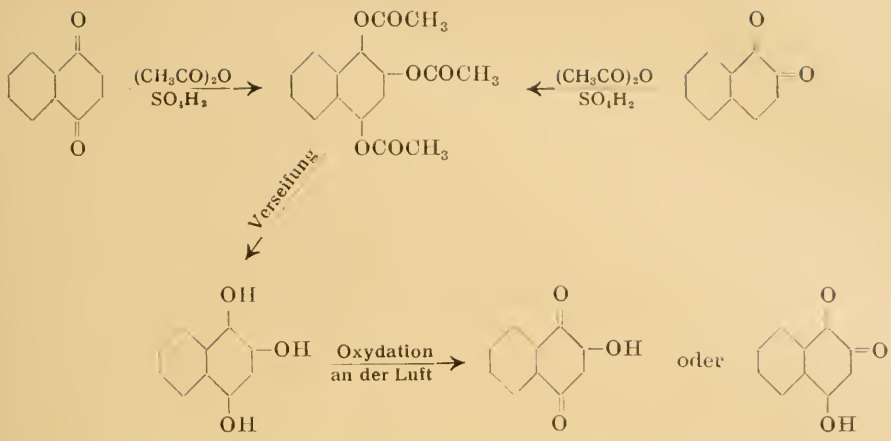
Kocht man das Aminonaphthochinonimid statt mit Kalilauge mit Alkohol oder Wasser, so spaltet sich nur eine Molekel Ammoniak ab unter Bildung von wenig 2-Aminonaphthochinon und einer zweiten Verbindung, die entweder 4-Amido-β-naphthochinon oder 2-Oxy-α-naphthochinonimid ist und beim Kochen mit Säuren oder Alkalien unter abermaliger NH_3-Abspaltung in Oxynaphthochinon verwandelt wird:



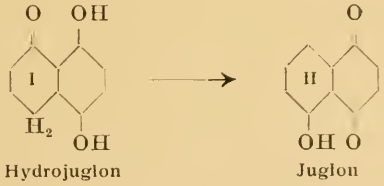
Es ist also ungewiß, ob das entstandene Oxynaphthochinon ein 2-Oxy-α-naphthochinon oder ein 4-Oxy-β-naphthochinon ist.

2. Während Oxyhydrochinon nicht zu Oxychinon oxydiert werden kann, gelingt die analoge Reaktion in der Naphthalinreihe: das 1,2.4-Trioxynaphthalin kann zu einem Oxynaphthochinon oxydiert werden. Ob aber ein 2-Oxy-α-naphthochinon oder ein 4-Oxy-β-naphthochinon entsteht, bleibt auch bei diesem Verfahren unentschieden. Das 1,2,4-Trioxynaphthalin wird als Acetat sowohl aus α- wie aus β-Naphthochinon gewonnen, wenn man es mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure behandelt[1]).

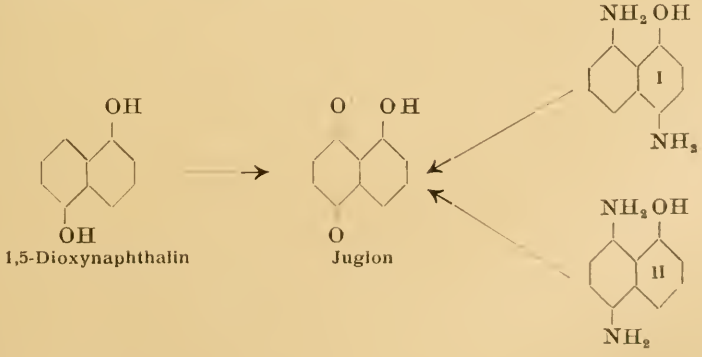
[1]) Thiele und Winter, A. *311*, 345 (1900).



3. Das 5-Oxy-α-naphthochinon oder Juglon[1]) kann durch Oxydation mittels Eisenchlorids aus zwei isomeren Trioxynaphthalinen gewonnen werden, die zur Zeit des Wachstums in allen grünen Teilen des Walnußbaums, auch in den grünen Schalen seiner unreifen, nicht aber der reifen Nüsse sich vorfinden und α- und β-Hydrojuglon genannt worden sind[2]). Das früher als 1,4,5-Trioxynaphthalin betrachtete, neuerdings aber nach Formel I aufgefaßte[3]) α-Hydrojuglon oxydiert sich bereits an der Luft zu Juglon (II):



Synthetisch entsteht es sowohl aus 1,5-Dioxynaphthalin wie aus amidiertem 1,8-Amidonaphthol der Formel I oder II, nicht aber aus 1,8-Dioxynaphthalin[4]) durch Oxydation:

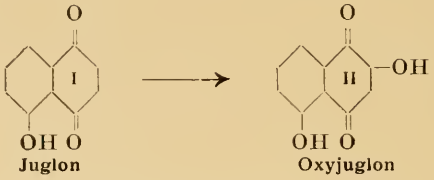


[1]) Vogel und Reischauer, J. *1856*, 693; *1858*, 533.
[2]) Mylius, B. *17*, 2411 (1884); vgl. B. *18*, 463, 2567 (1885).
[3]) K. H. Meyer, A. *420*, 113 (1920); C. *1920*, III, 138.
[4]) H. Erdmann, A. *247*, 358 (1888).

Durch Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure, Reduktion und Oxydation kann man sowohl aus 1,8-Aminonaphthol wie aus 1,8-Dioxynaphthalin das Juglon erhalten[1]).

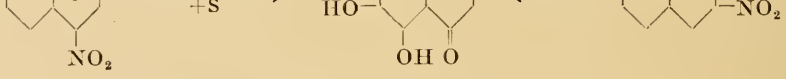
Am vorteilhaftesten gewinnt man es aus 1,5-Dioxynaphthalin durch Einwirkung von Chromsäuregemisch unter 10^0 [2]).

4. Wie die Luft das Juglon aus Hydrojuglon zu erzeugen vermag, so geht das Juglon (I) in alkalischer Lösung an der Luft leicht in Oxyjuglon über, das wahrscheinlich 2,5-Dioxy-α-naphthochinon (II) ist:

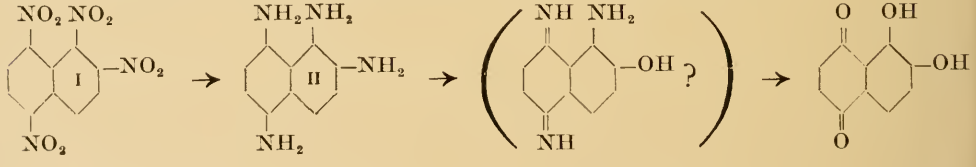


Juglon Oxyjuglon

5. Das wichtigste Dioxynaphthochinon ist das 5,6-Dioxy-α-naphthochinon (II) oder Naphthazarin[3]), das Alizarin der Naphthalinreihe. Es entsteht aus α-Dinitronaphthalin[4]) (I) beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure, ebenso auch aus 1,3-Dinitronaphthalin (III) mit starker Schwefelsäure[5]):



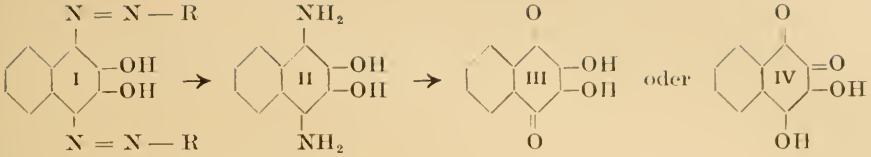
Auch aus 1,2,5,8-Tetranitronaphthalin (I) wird es durch Reduktion und folgende Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure erhalten[6]) (was für die Auffassung seiner Konstitution entscheidend ist[7]):



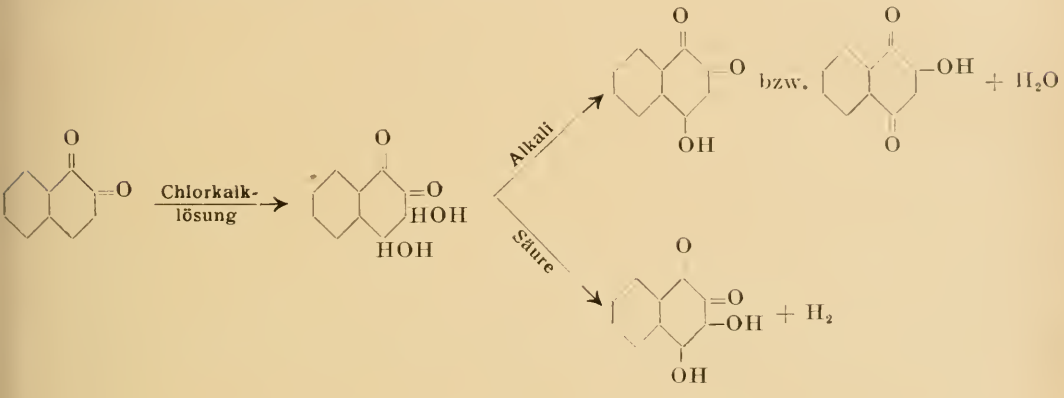
6. Ein Isonaphthazarin, dessen Konstitution noch nicht sicher festgestellt ist, aber jedenfalls entweder Formel III oder IV entspricht, erhält man ähnlich, wie das Naphthochinon durch reduktive Spaltung von Naphtholorange und nachfolgende Oxydation entsteht, aus Disazofarbstoffen des 2,3-Dioxynaphthalins:

---

[1]) P. Friedlaender und S. Silberstern, M. *23*, 513 (1903).
[2]) R. Willstätter und S. Wheeler, B. *47*, 2796 (1914); C. *1914*. II, 1318.
[3]) Roussin, J. *1861*, 955; Liebermann, A. *162*, 330 (1872).
[4]) B. A. S. F.; D. R. P. 76922.
[5]) B. A. S. F., B. *27*, R. 959 (1894).
[6]) Will, B. *27*, 2234 (1894).
[7]) Die Konstitutionsformel ist von Schunck und Marchlewski aufgestellt, von Zincke und Schmidt, A. *286*, 27 (1895) bestätigt. Dortselbst sind auch verschiedene Chlorderivate des Farbstoffs beschrieben; B. *28*, R. 543 (1895); vgl. Patente 41518, 138092.



Auch direkt aus β-Naphthochinon läßt es sich darstellen. Behandelt man dieses nämlich mit verdünnter Chlorkalksolution, so lagern sich, vielleicht unter Vermittlung eines primär entstehenden Chlorhydrins, zwei Hydroxyle an. Die so entstehende Substanz gibt mit Alkalien gewöhnliches Oxynaphthochinon (Naphthalinsäure), beim Erhitzen mit verdünnter Säure dagegen Isonaphthazarin, indem in sehr merkwürdiger Reaktion zwei Wasserstoffatome eliminiert werden:



Bei nur geringer Abänderung des Verfahrens erhält man keine Spur des Farbstoffs, sondern eine schön krystallisierte Säure[1]).

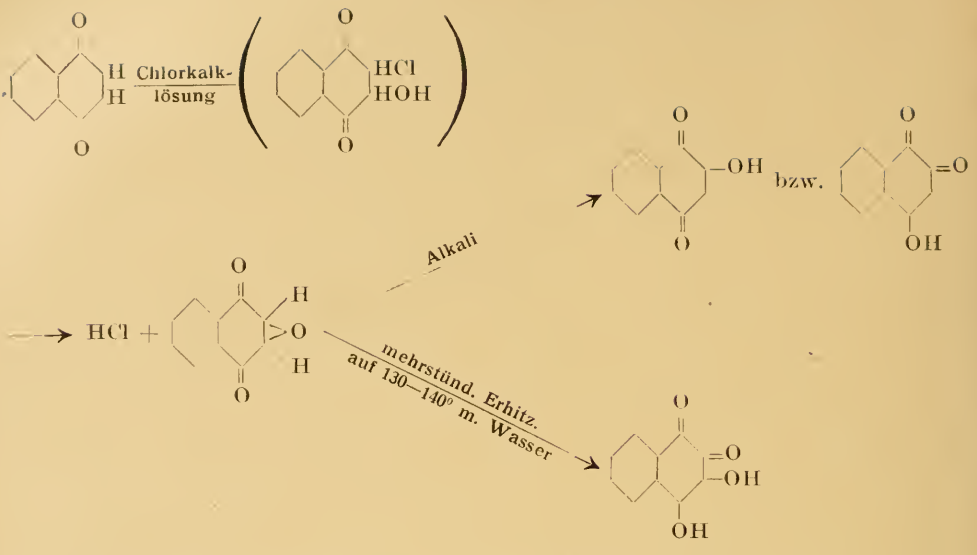
Darstellung von Isonaphthazarin aus β-Naphthochinon. 2 g β-Naphthochinon werden mit 20 ccm Wasser angerührt und mit 25—30 ccm einer Chlorkalklösung versetzt, zu deren Darstellung 500 g Chlorkalk mit 1 l Wasser gut verrieben, dann filtriert und mit so viel Wasser nachgewaschen werden, daß 1 ½ l Lösung entsteht. Die filtrierte Lösung des Chinons wird dann mit Salzsäure angesäuert und einige Tage stehen gelassen. Die Abscheidung des roten Isonaphthazarins tritt meist rasch ein und ist in 2—3 Tagen beendet. Man filtriert ab, zieht die Nebenprodukte mit wenig Alkohol oder Äther aus und krystallisiert zuletzt aus siedendem Toluol um.

7. Der eben beschriebene, theoretisch interessante Weg zur Darstellung des Isonaphthazarins aus β-Naphthochinon ist auch beim α-Naphthochinon beschritten worden. Hier tritt aber statt des beim β-Chinon beobachteten glykolartigen Zwischenprodukts unter der Einwirkung der Chlorkalklösung ein äthylenoxydartiger Körper auf, wie er etwa durch Chlorwasserstoffabspaltung aus einem primär entstandenen Chlorhydrin sich bilden könnte. Dieses Oxyd ist leicht aufspaltbar und geht schon mit kaltem wäßrigen Alkali in Oxynaphthochinon über. Mit Wasser erhitzt, liefert es dagegen Isonaphthazarin[2]):

---

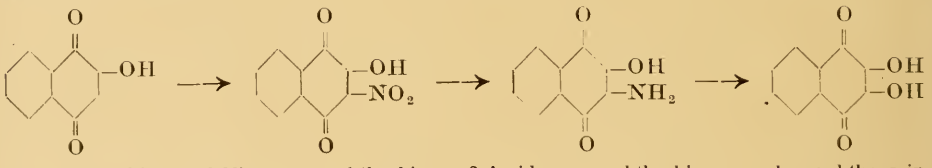
[1]) Bamberger und Kitschelt, B. 25, 134 (1892); s. a. B. 25, 888 (1892); Zincke und Scharfenberg, B. 25, 409 (1892).

[2]) Zincke, B. 25, 3602 (1892).



Vorschrift zur Darstellung nach dieser Methode (90% Ausbeute) siehe bei Zincke[1]).

Das bei dieser Reaktion entstehende Oxynaphthochinon soll sich seinerseits ebenfalls in Isonaphthazarin überführen lassen, indem man es zu 3-Nitro-oxynaphthochinon nitriert, dieses zu 3-Amino-oxynaphthochinon reduziert und das Reduktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure erhitzt:



Oxynaphthochinon — 3-Nitro-oxynaphthochinon — 3-Amido-oxynaphthochinon — Isonaphthazarin

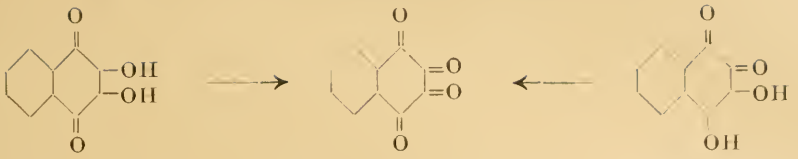
Das Verfahren führt jedoch nach Kehrmann nicht zum Ziel[2]).

8. Oxydiert man das Naphthazarin (I) mit Schwefelsäure und Braunstein, so erhält man ein 5,7,8-Trioxy-α-naphthochinon, das sogenannte Naphthopurpurin[3]) (II):

Naphthazarin — Naphthopurpurin

9. Das Isonaphthazarin, in derselben Weise oxydiert[4]), ergibt ein Tetraketo-tetrahydronaphthalin, also ein Dichinon:

[1]) Zincke, B. *25*, 3602 (1892).
[2]) Privatmitteilung von Herrn Prof. Kehrmann an den Herausgeber.
[3]) G. F. Jaubert, C. r. *129*, 684 (1899); C. *1899*, II. 1053.
[4]) Zincke und Ossenbeck, A. *307*, 1 (1899).



Über Bildung von Chinonen, welche die Chinoncarbonyle in verschiedenen Ringen enthalten (Zweikernchinone oder Lignone[1]), vgl. II. Bd., S. 71 u. 95, sowie Abschnitt Zweikernchinone dieses Kapitels.

10. Sowohl als Chinon wie als Phenol verhält sich das 1,4,5,6-Tetraoxynaphthalin. Weiteres siehe in der Literatur[2]).

Über verschiedene bromierte Oxynaphthochinonderivate desgleichen[3]).

11. Halogen- und Halogenoxy-naphthochinone.

Der älteste Vertreter der halogenierten Naphthochinone ist das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon (II), das aus Chlornaphthalintetrachlorid durch Erhitzen mit Salpetersäure[4]) (1,45) auf dem Wasserbade, bequemer aber aus Martiusgelb (I) mittels Kaliumchlorat und Salzsäure gewonnen wird[5]):

Ebenso kann es durch Behandlung von α-Naphthol mit Chlorat und Salzsäure[6]), ferner aus Tetrachlornaphthalin[7]) und anderen Chlornaphthalinen mittels Chromsäure[8]) sowie durch Behandlung von 1.4-Amidonaphthol mit Chlor oder durch Chlorierung von α-Naphthochinon[9]) dargestellt werden. Aus Naphthalin kann man es mittels Chromylchlorid erzeugen[10]). Doch ist das Verfahren nur von theoretischem Interesse.

Die Chlorierung des α-Naphthochinons verläuft ähnlich der Chlorierung des Naphthalins. Zunächst werden zwei Chloratome addiert, dann Chlorwasserstoff abgespalten und das resultierende Chlornaphthochinon zum Dichlornaphthochinon chloriert:

---

[1]) Vgl. Friedlaender, B. *42*, 1058 (1909).

[2]) A. S. Wheeler und V. C. Edwards, Am. Soc. *38*, 387; C. *1916*, I. 937; Am. Soc. *39*, 2460 (1917); C. *1918*, I, 536.

[3]) A. S. Wheeler und T. M. Andrews, Am. Soc. *43*, 2582 (1921); C. *1922*, I. 370; vgl. Am. Soc. *41*, 833 (1919); C. *1919*, III, 607.

[4]) Helbig, B. *28*, 505 (1895); vgl. Laurent, A. *35*, 299 (1840).

[5]) Graebe, A. *149*, 14 (1869).

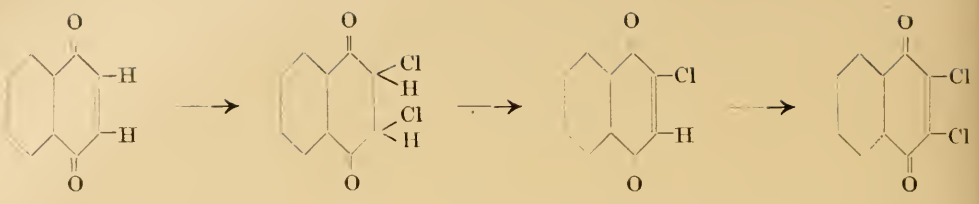
[6]) Darmstädter und Wichelhaus, A. *152*, 301 (1869).

[7]) Claus und Mielcke, B. *19*, 1181 (1886).

[8]) Vgl. Claus und Knyrim, B. *18*, 2928 (1885); Claus und Volz, B. *18*, 3159 (1885); Cleve, B. *21*, 891 (1888).

[9]) Zincke und Cooksey, A. *255*, 371 (1889); Zincke und Schmidt, B. *27*, 2753 (1894); vgl. Friedländer und Reinhardt, B. *27*, 238 (1894).

[10]) Carstanjen, B. *2*, 633 (1879).



Kalte verdünnte Natronlauge verwandelt das Dichlorderivat in 2-Oxy-3-Chlor-α-naphthochinon[1]).

Bei der Chlorierung von β-Naphthochinon entsteht auf ähnliche Weise wie bei der Chlorierung des α-Derivats 3,4-Dichlor-β-naphthochinon.

Über Trichlornaphthochinon siehe Claus und Spruck[2]), über Tetrachlornaphthochinon Claus und von der Lippe[3]), Tetrabrom-β-naphthochinon Flessa[4]), Dibromnaphthochinon Merz und Diehl[5]) sowie Guareschi[6]), Tetrabrom-α-naphthochinon Blümlein[7]), Bromoxynaphthochinone Miller[8]) sowie Wheeler und Edwards[9]).

12. Phenanthrenchinone.

Zur Darstellung des Phenanthrenchinons, das neben dem β-Naphthochinon das zugänglichste o-Chinon vorstellt, in größerer Menge oxydiert man das Phenanthren mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach einem von Anschütz und Schultz[10]) angegebenen, recht bequemen und ergiebigen Verfahren Über Oxydation mit Eisessig und Chromsäure und mit Manganisalzen siehe 2. Bd., S. 62f. dieses Werkes.

Darstellung von Phenanthrenchinon aus Phenanthren. Man erwärmt in einer Schale ein Gemisch von 900 g Schwefelsäure, 1500 ccm Wasser und 300 g Kaliumbichromat und setzt dann 100 g Phenanthren zu. Hat die anfangs stürmische Reaktion sich gemäßigt, so erwärmt man wieder gelinde, fügt allmählich wieder 300 g Bichromat zu und kocht schließlich einige Zeit. Dann läßt man erkalten, gibt Wasser hinzu, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und pulvert ihn und läßt ihn 24 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure stehen. Dann wird mit Wasser gefällt, abfiltriert und der Niederschlag mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen, nach dem Trocknen mit Äther gewaschen und endlich mit Natriumbisulfitlösung in die Bisulfitverbindung verwandelt. Die Bisulfitverbindung wird durch Salzsäure zerlegt.

Bei der Darstellung substituierter Phenanthrenchinone gibt es drei Wege. Der erste geht von Phenanthrenverbindungen aus, die den Chinoncharakter noch nicht besitzen. Durch Oxydation werden aus ihnen dann die entsprechenden Chinone erzeugt. Beim zweiten Verfahren werden die Substituenten entweder in fertiges Phenanthrenchinon eingeführt oder wenn sie schon mit dem Chinon verbunden sind, in zweckentsprechender Weise verändert. Die dritte Methode bedient sich der Kernsynthese.

---

[1]) Laurent, A. *35*, 293 (1840); P. und E. Depouilly, Bl. *1865*, IV, 10; A. *137*, 373 (1866); Graebe, A. *149*, 13.

[2]) Claus und Spruck, B. *15*, 1404 (1882).

[3]) Claus und von der Lippe, B. *16*, 1016 (1883).

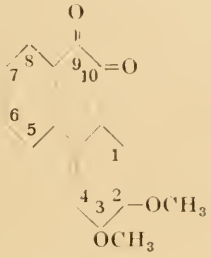
[4]) Flessa, B. *17*, 1481 (1884). [5]) Merz und Diehl, B. *11*, 1065 (1878).

[6]) Guareschi, A. *282*, 262 (1884). [7]) Blümlein, B. *17*, 2488 (1884).

[8]) O. Miller, *JK 45*, 1467 (1913); C. *1914*, I, 790.

[9]) A. S. Wheeler und V. C. Edwards, Am. Soc. *39*, 2460 (1917); C. *1918*, I, 536. [10]) Anschütz und Schultz, A. *196*, 37 (1879).

1. Bei der Oxydation substituierter Phenanthrene zu den entsprechenden Chinonen hat sich besonders Chromsäure in Eisessig als vorzügliches Oxydationsmittel bewährt. So erhält man das 2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon.



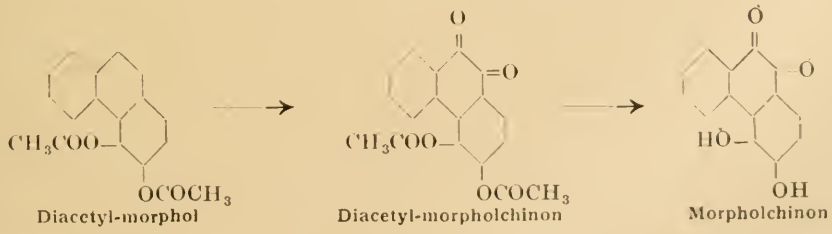
aus Dimethoxyphenanthren und Chromsäure in Eisessig[1]), ebenso das 4-Methoxydibromphenanthren-chinon aus 4-Methoxydibromphenanthren[2]). Das 3-Methoxy-phenanthrenchinon läßt sich leichter aus der 3-Methoxyphenanthrencarbonsäure darstellen als aus dem 3-Methoxyphenanthren[3]). Die Oxydation dieses letzteren gelingt nur mit der berechneten Menge Chromsäure[4]).

Darstellung von 3-Methoxy-phenanthrenchinon. Man löst 2.5 g Methoxyphenanthrencarbonsäure in 60 ccm Eisessig unter Erwärmen und setzt eine Lösung von 5 g Chromsäure in wenig Wasser und 6 ccm Eisessig zu. Man kocht die von selbst stark warm werdende Masse zur Vollendung der Oxydation noch kurze Zeit und fällt die entstehende grüne Lösung mit Wasser in gelben Flocken aus. Dann krystallisiert man aus Alkohol.

Auch das 3-Acetoxyphenanthren läßt sich mit Chromsäure und Eisessig in das 3-Acetoxyphenanthrenchinon verwandeln. Ebenso gibt das 3-Nitrophenanthren mit Eisessig-Chromsäure 3-Nitrophenanthrenchinon[5]).

Darstellung von 3-Nitrophenanthrenchinon aus 3-Nitrophenanthren. Zu 5 g 3-Nitrophenanthren in 100 ccm heißem Eisessig wird allmählich eine Lösung von 13,3 g Chromsäure in 50 ccm heißem Eisessig gegeben und 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen krystallisieren 3.5 g des Chinons aus. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man es rein.

Das 3,4-Dioxyphenanthren-chinon oder Morpholchinon erhält man durch Oxydation des Diacetylmorphols und darauffolgende Verseifung[6]):



[1]) Pschorr und Buckow. B. *32*. 1832 (1899).
[2]) Pschorr und Jaeckel. B. *32*. 1828 (1899).
[3]) Pschorr, Wolfes und Buckow. B. *32*. 175 (1899).
[4]) Pschorr. B. *34*. 4007 (1901).
[5]) J. Schmidt und A. Kämpf. B. *35*. 3119 (1902).
[6]) Vongerichten. B. *32*. 1521 (1899).

Die Oxydation geschieht auch hier mit Eisessig-Chromsäure, die Verseifung mit methylalkoholischer Natronlauge, wobei sich die der CO-Gruppe ferner stehende Acetylgruppe zuerst ablöst.

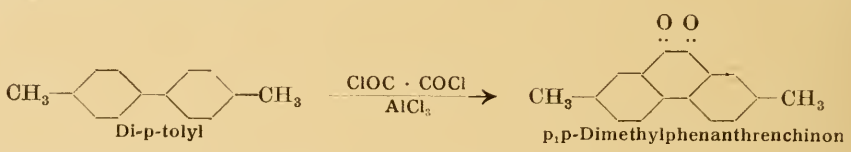
Analog läßt sich das Acetylmethylmorphol zu Acetylmethylmorpholchinon oxydieren[1]).

Auch das Retenchinon sei hier erwähnt, das sich bei der Oxydation des Retens mit Eisessig-Chromsäure bildet und wahrscheinlich die Konstitution eines 1-Methyl-4-Isopropylphenanthrenchinons hat.

Über Nitroderivate des Phenanthrenchinons[2]) und 2-Aminophenanthrenchinon siehe Literatur[3]), ebenso über 4-Amino- und Anilino-phenanthrenchinone[4]).

2. Die zweite Methode der Darstellung substituierter Phenanthrenchinone wird unter anderm zur Bereitung des 2-Nitrophenanthrenchinons benutzt. Man behandelt nach Anschütz[5]) das Phenanthrenchinon zu diesem Zweck mit einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Salpetersäure. Ein 3-Nitroderivat entsteht hierbei nicht[6]). Mit Salpeterschwefelsäure liefert das Phenanthrenchinon ein 2,7-Dinitrophenanthrenchinon[7]), das mit Zinn und Salzsäure in die entsprechende Diamidoverbindung übergeführt werden kann[8]). Die Diamidoverbindung liefert weiterhin mit salpetriger Säure die 2,7-Dioxyverbindung. Ebenso geht auch das 2-Nitroderivat des Phenanthrenchinons mit Zinn und Salzsäure leicht in 2-Amidophenanthrenchinon[9]), dieses mit salpetriger Säure in die 2-Oxyverbindung über[10]).

3. Durch Einwirkung von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf Di-p-tolyl gewann Liebermann[11]) neben p,p-Dimethyldiphensäure p.p-Dimethylphenanthrenchinon:



Di-p-tolyl p,p-Dimethylphenanthrenchinon

Vom Diphenyl auf diese Weise zum Phenanthrenchinon zu kommen, gelang bis jetzt nicht.

---

[1]) Vongerichten, B. *31*, 52 (1898); s. a. Pschorr und Vogtherr, B. *35*, 4115 (1902).

[2]) Gräbe, A. *167*, 144 (1873); Schultz, A. *203*, 108, 3738, 3745 (1882); Strassburger, B. *16*, 2346 (1883); J. Schmidt und A. Kämpf, B. *35*, 3117, (1902); *36*, 3734 (1903); J. Schmidt, B. *36*, 3726 (1903); J. Schmidt und P. C. Austin, B. *36*, 3730 (1903); J. Schmidt u. Schairer, B. *44*, 741 (1911); C. *1911*, I, 1216.

[3]) R. Anschütz u. P. Meyer, B. *18*, 1942 (1885). — A. Werner, Löwenstein u. Schwabacher, A. *321*, 338; C. *1902*, II, 56; K. Brass u. E. Ferber, B. *55*, 541 (1922); C. *1922*. I, 811.

[4]) K. Brass u. E. Ferber, l. c.

[5]) Anschütz, B. *9*, 1404 (1876). [6]) J. Schmidt, B. *35*, 3122 (1902).

[7]) Graebe, A. *167*, 144 (1873); G. Schultz, A. *203*. 108 (1880); J. Strassburger, B. *16*, 2346 (1883).

[8]) Anschütz und P. Meyer, B. *18*, 1944 (1885).

[9]) Anschütz und P. Meyer, B. *18*, 1943 (1885).

[10]) Anschütz und P. Meyer, B. *18*, 1943 (1885).

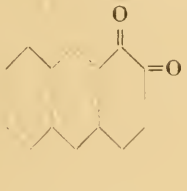
[11]) C. Liebermann, B. *44*, 1453 (1911); C. *1911*. II. 210.

13. Anthrachinone.

(*Abkürzungen bei den Zitaten*: Agfa = Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: Bad. = Badische Anilin- und Sodafabrik; Elb. = Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.; Höchst = Höchster Farbwerke; Wed. = R. Wedekind & Co., Uerdingen.)

1. Von den drei bekannten Anthrachinonen

9,10-Anthrachinon



1,2-Anthrachinon

1,4-Anthrachinon

ist das erste als Stammkörper zahlloser wichtiger Abkömmlinge von besonderer Bedeutung.

a) Als wichtigste Methode zu seiner Darstellung kommt die Oxydation von Anthracen in Betracht, die mit Chromsäure[1]) und vielen anderen Oxydationsmitteln[2]) durchgeführt werden kann, so z. B. auch mit Salpetersäure, wobei aber nebenher Dinitroanthrachinon gebildet wird. Besonders für die Oxydation der substituierten Anthracene zu substituierten Anthrachinonen ist die Salpetersäure brauchbar, da sie nicht wie die Chromsäure die Seitenketten zerstört. Im großen behandelt man fein verteiltes Anthracen mit Natriumbichromat und Schwefelsäure[3]). Über Oxydation des Anthracens mit Chlor oder Brom in alkoholischer Lösung oder mit Manganisalzen zu Anthrachinon siehe Bd. II S. 62, mit Wasserstoffsuperoxyd Bd. II, S. 56, über Oxydation mit Eisenchlorat oder Alkalichlorat und Eisensalzen, sowie durch Ni-, Co-, Mn- und Cr-Salze und Alkali- oder Erdalkalichlorate die Literatur[4]). Anthracen läßt sich auch durch Erhitzen mit Natriumnitrat und Magnesiumsalz auf 210° zu Anthrachinon oxydieren[5]), sowie bei 170° mit Sauerstoff oder Luft in neutralen oder besser alkalischen Lösungs- oder Suspensionsmitteln mit oder ohne Katalysatoren (Cu-, Ni-, Co-, Fe- oder Pb-Verbindungen[6])).

Darstellung von Anthrachinon aus Anthracen. 95 Teile Natriumbichromat werden in heißem Wasser gelöst mit 100 Teilen (45—50%igen) Rohanthracens und 200 Teilen Wasser verrührt, zum Sieden erhitzt und unter stetem Kochen und Rühren 145 Teile konzentrierte Schwefelsäure, gemischt mit 100 Teilen Wasser, langsam zufließen gelassen. Ist alles Bichromat verbraucht, so kocht man noch kurze Zeit, filtriert ab, wäscht mit Wasser aus und erhitzt den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf 100—110°, verdünnt mit Wasser und filtriert den Niederschlag ab. Durch Sublimieren erhält man das Anthrachinon rein.

Zur Reinigung kann man das Anthrachinon auch aus der dreifachen Menge Anilin oder aus heißem Nitrobenzol umkrystallisieren[7]) und dabei auf die sonst

[1]) Fritzsche, J. *1868*, 403; J. pr. *106*, 287 (1868).

[2]) Siehe z. B. Laurent, A. *34*, 287 (1840); Leeds, B. *14*, 484 (1881).

[3]) Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen siehe z. B. D. R. P. 42053, 68474, 78861, 111359, 113291, 122852, 141186, 164508, 178764.

[4]) D. R. P. 273318, 273319 Höchst. C. *1914*, I, 1717.

[5]) K. Hofmann, D. R. P. 277733; C. *1914*, II, 899.

[6]) D. R. P. 292681 Höchst. C. *1916*, II, 208.

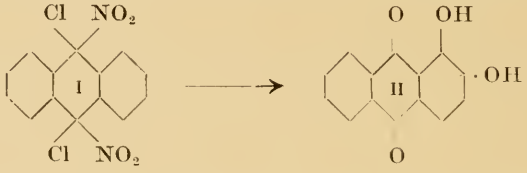
[7]) D. R. P. 137495; C. *1903*, I, 108; vgl. a. D. R. P. 164508; C. *1905*, II, 1750 (Reinigung von Rohanthracen).

übliche Nachbehandlung mit Schwefelsäure verzichten. Es löst sich wenig in Alkohol (bei 25° 0,437 g in 100 g) und Äther (0,104 g in 100 g bei 15°).

Über Oxydation von Anthracen mit Stickoxyd und Luft bei etwa 200° siehe Literatur[1]). Ähnlich lassen sich Anthracensulfo- zu Anthrachinonsulfosäuren oxydieren[2]).

Die Oxydation läßt sich auch so ausführen, daß man das Anthracen in einem geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmittel zunächst unter 60° mit Salpetersäure behandelt und das Produkt bei höherer Temperatur durch Salpetersäure, oder Chlor- bzw. Stickstoffsauerstoffverbindungen in Anthrachinon verwandelt. In sehr günstiger Weise wird die Reaktion durch Quecksilbersalze beeinflußt[3]). Oder man stellt durch Einwirkung von Salpetersäure oder Stickstoffdioxyd aus Anthracen zuerst die meso-Nitrierungsprodukte her und führt diese durch Erhitzen mit Alkalien auf über 100° in Alizarin über, was technisch glatt verläuft[4]).

9,10-Dichloranthracene vermögen sich mit Salpetersäure bei niedriger Temperatur zu Verbindungen vermutlich der folgenden Art (Formel I)



umzusetzen, die sich schon in der Kälte und namentlich beim Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure, beim Erhitzen für sich auf 70—130°, oder in Lösungsmitteln auf 90—95°, außerordentlich leicht in Alizarine verwandeln[5]).

b) Elektrolytisch[6]) kann Anthracen zu Anthrachinon bei Gegenwart von Cer-Verbindungen[7]) oder von Vanadinsäure[8]) oxydiert werden.

c) Zu erwähnen ist auch eine auf Abbau beruhende Darstellungsmethode. Behandelt man Anthrachinon-α-sulfosäure oder 1,5- sowie 1,8-Disulfosäure mit wäßriger Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber oder dessen Salzen, so werden die Sulfosäuregruppen durch Wasserstoff ersetzt, ein Prozeß, der ohne Quecksilber in den meisten Fällen nicht oder nur unvollkommen gelingt[9]). (1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure liefert entsprechend α-Nitro-, 1,5-Aminoanthrachinonsulfosäure α-Amino-anthrachinon[10]).)

2. Eine kernsynthetische Darstellungsweise des 9,10-Anthrachinons (III) bedient sich der sogenannten Zinckeschen Methode (vgl. 2. Bd., S. 639), Erhitzen von Phthalylchlorid (I) mit Zinkstaub und Benzol (II), erzielt aber keine befriedigende Ausbeute[11]):

---

[1]) D. R. P. 234289, 254710, Ch. Fbr. Grünau; C. *1911*, I, 1618, *1913*, I, 348 und das folgende Zitat, sowie D. R. P. 292247 Griesheim-Electron; C. *1916*, II, 117.

[2]) D. R. P. 268049 Bad.; C. *1914*, I, 200.

[3]) D. R. P. 283213, 284083, 284084 Griesheim-Electron; C. *1915*, I, 863, 1289, 1290.

[4]) D. R. P. 292247; C. *1916*, II, 117.

[5]) D. R. P. 296019 Höchst. C. *1917*, I, 460.

[6]) D. R. P. 109012.

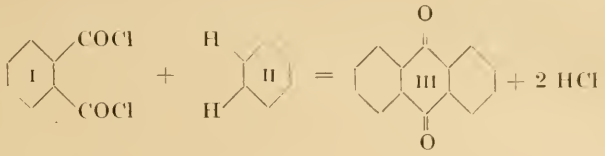
[7]) D. R. P. 152063, C. *1904*, II, 71; 158609 Höchst. C. *1905*, I, 840.

[8]) D. R. P. 172654 Höchst. C. *1906*, II, 724.

[9]) D. R. P. 160104 Elb. Über die katalytische Rolle des Quecksilbers bei der Sulfierung des Anthrachinons vgl. noch A. Roux und Martinet, C. r. *172*, 385 (1921); C. *1921*, I, 674.

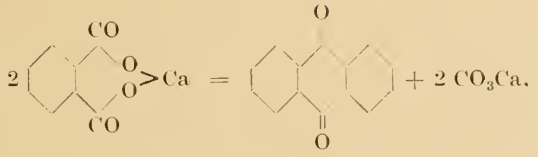
[10]) D. R. P. 160104 Elb.

[11]) Piccard, B. 7, 1785 (1874).



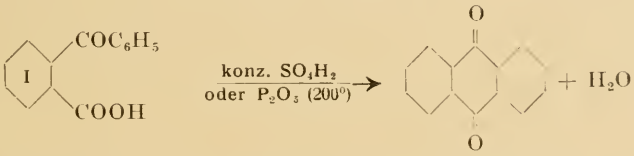
Ein diesem ähnliches, mit Phthalsäureanhydrid, Chlorphenol, konzentrierter Schwefel- und Borsäure arbeitendes Verfahren führt zum Chinizarin. Siehe „Oxyanthrachinone" bei b) unter 2, S. 570.

3. Ein anderer Weg, trockene Destillation des phthalsauren Kalks[1]).



leidet am gleichen Übelstande wie der vom Phthalylchlorid ausgehende, denn als Hauptprodukt entsteht bei diesem Verfahren Benzophenon.

4. Ungleich wichtiger als diese beiden Methoden ist daher eine dritte, die auf dem Erhitzen von o-Benzoylbenzoesäure (I) mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid[2]) beruht:



Sie gibt recht gute, in vielen Fällen — auch substituierte Benzoylbenzoesäuren sind verwendbar — fast quantitative Ausbeuten[3]). Auch gestattet sie gewöhnlich einen Einblick in die Konstitution der Reaktionsprodukte.

Darstellung der o-Benzoylbenzoesäure siehe Carboxylgruppe in diesem Bande[4]).

Überführung der o-Benzoylbenzoesäure in Anthrachinon[5]). o-Benzoylbenzoesäure wird mit 5—6 Teilen konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde lang auf 150° erhitzt, die erkaltete Lösung langsam in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Niederschlag ist Anthrachinon von ziemlicher Reinheit. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur weiteren Reinigung können Krystallisation aus Eisessig sowie Sublimation dienen.

Wendet man bei der Überführung der Benzoylbenzoesäure in Anthrachinon statt der konzentrierten Schwefelsäure rauchende an, so erhält man gleich Anthrachinondisulfosäure[6]).

---

[1]) Kekulé und Franchimont, B. *5*, 909 (1872): Über die Entstehung von Anthrachinon aus Phthalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid als Nebenprodukt siehe Friedel und Crafts, Bl. [2], *29*, 49 (1878); A. ch. [6], *1*, 523 (1884).

[2]) Behr und van Dorp, B. *7*, 578 (1874); W. H. Perkin, Soc. *59*, 1012 (1891); vgl. Liebermann, B. *7*, 805 (1874).

[3]) Vgl. D. R. P. 75490 Elb.

[4]) Eine vorzügliche technische Vorschrift gibt G. Heller, Z. ang. *19*, 670 (1906) (Ausbeute 95—97%); vgl. D. R. P. 193961 von G. Heller.

[5]) Vgl. G. Heller, Z. ang. *19*, 670 (1906) und D. R. P. 193961.

[6]) Liebermann, B. *7*, 805 (1874).

Die Benzoylbenzoesäure geht auch schon bei der Destillation zum Teil in Anthrachinon über[1]).

Eine Anzahl alkylierter Anthrachinone sind aus alkylierten Benzoylchloriden mit Aluminiumchlorid gewonnen worden[2]), sowie durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Xylol (bei Gegenwart von $AlCl_3$[3])).

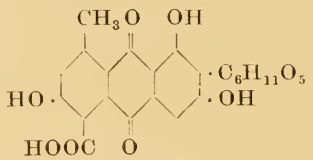
Über **die Darstellung von Halogen-, Halogenoxy-, Halogenamino-, Aminooxy-, Halogenaminooxy- und Halogennitro-anthrachinonen** gibt die Patentliteratur Aufschluß[4]).

5. Ein zweites Anthrachinon, das 1,2-Anthrachinon, erhält man aus 1-Amido-2-oxyanthracen (1-Amido-anthranol[5])) durch Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure analog der Darstellung von β-Naphthochinon aus 1-Amidonaphthol. In sehr glatter Weise läßt sich die Oxydation auch mit 10%igem Eisenchlorid und Salzsäure vollziehen[6]).

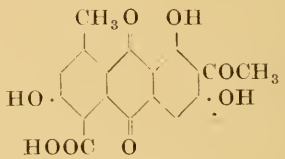
Auch das dritte bekannte oder 1,4-Anthrachinon erhält man leicht bei der Oxydation von 1,4-Amidoanthranol, dessen Zinndoppelsalz direkt mit Eisenchlorid in das Chinon übergeht[7]).

14. Oxyanthrachinone.

Die Oxyanthrachinone sind zu einem großen Teile Farbstoffe und deshalb praktisch von besonderer Wichtigkeit. Wie das Alizarin, so sind auch die Carminsäure und der Kermesfarbstoff nach Dimroths Untersuchungen Oxyanthrachinone[8]).



Carminsäure



Kermessäure

Je nachdem ob die Hydroxyle in den Oxyanthrachinonen α- oder β-ständig sind, zeigen sie chemisch bedeutende Unterschiede. So acetylieren sich die α-Hydroxyle bedeutend träger als die β-ständigen[9]).

---

[1]) Ullmann, A. *291*, 17 (1896).

[2]) Chr. Seer, M. *32*, 143 (1911); C. *1911*, I. 1294.

[3]) A. Fairbourne, Soc. *119*, 1573 (1921); C. *1922*. I, 563.

[4]) Vgl. D. R. P. 75288, 77179, 78642 Höchst, 107721, 117923 Elb., 125094, Bad., 126015, 127699, 131403 Elb., 131538, 137074 Bad., 137782 Elb., 152175, 153194. 167743 Wed., 183332. 184807, 188189 Höchst usw.

[5]) K. Lagodzinski. B. *27*, 1438 (1894); *28*, 1422 (1895).

[6]) H. Dienel, B. *39*, 930 (1906).

[7]) H. Dienel, B. *39*, 931 (1906); vgl. K. Lagodzinski, B. *39*, 1717 (1906). sowie C. Liebermann, B. *39*, 2089 (1906).

[8]) O. Dimroth, B. *42*. 1611 (1909); C. *1909*, I, 1877; A. *399*, 1 (1913); C. *1913*. II, 1680; O. Dimroth und H. Kämmerer, B. *53*, 471 (1920); C. *1920*, I, 829. S. a. Dimroth und Fick, A. *411*, 315 (1916); C. *1916*, II. 135.

[9]) Dimroth empfiehlt als bequeme Methode zur Acetylierung der β-Hydroxyanthrachinone, ihre Pyridinlösungen mit der für die Anzahl β-ständiger Hydroxylgruppen berechneten Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte zu behandeln: Dimroth. Friedemann und Kämmerer, B. *53*. 481 (1920); C. *1920*, I. 830.

a) Darstellung aus Anthrachinon und Anthrachinonderivaten[1]).

1. Zur Darstellung der Oxyanthrachinone kommen zunächst verschiedene Verfahren der direkten Hydroxylierung des Anthrachinons in Betracht. So gibt Anthrachinon schon beim **Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Kali bei Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Chlorat, Nitrat und Chromat, auch Quecksilber sowie Eisenoxyd**, Alizarin von außerordentlicher Reinheit[2]). Auch konzentrierte Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure[3]), wirkt bei Gegenwart von Selen oder Quecksilber oder deren Salzen direkt oxydierend auf Anthrachinon[4]) — wie auch auf verschiedene Oxy- und Amino-anthrachinone (siehe unten) — ein, ebenso Schwefelsäure und salpetrige Säure bei Gegenwart von Quecksilber. Als oxydierende Zusätze können auch Arsen-, Phosphor- und Antimonsäure oder -verbindungen, ferner Braunstein oder Bichromat dienen[5]). So geht Anthrachinon mit Quecksilber, salpetriger Säure und konzentrierter Schwefelsäure in 1,4-Dioxyderivat, Chinizarin, über, mit Schwefeltrioxyd bei 50° in Hexaoxyanthrachinon[6]), mit 75—95%igem Schwefeltrioxyd bei 70—100° bei Anwesenheit von Borsäure dagegen schrittweise erst in 1,2,5-Trioxy-, dann in Hexaoxy-derivat[7]). Persulfate in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure führen Anthrachinon in β-Oxyanthrachinon über. Durch Abänderung der Säurekonzentration, der Persulfatmenge und der Temperatur kann man auch höher hydroxylierte Anthrachinone, Alizarin, Chinizarin, Purpurin usw. erzielen[8]).

Die Hydroxylierung des Anthrachinons wird namentlich durch Stoffe begünstigt, die in der Alkalischmelze Sulfite zu erzeugen vermögen, wie Sulfosäuren, hydroschweflige und Thioschwefelsäure, Polythionsäuren, Polythionate und Sulfide[9]).

Direkte Überführung von Anthrachinon in Alizarin. In 100 Teilen Wasser werden 20—30 Teile chlorsaures Natron gelöst, 300 Teile Ätzkali zugegeben und 100 Teile Anthrachinon eingerührt. Den Brei erhitzt man im offenen Rührkessel im Ölbad auf etwa 200°, bis das Oxydationsmittel verbraucht ist, löst in Wasser und bläst Luft ein (zur Rückverwandlung etwa gebildeten Oxyanthranols in Anthrachinon), fällt das Alizarin mit Kalkmilch, filtriert, zersetzt den Niederschlag mit Salzsäure und trennt nach dem Filtrieren das entstandene Alizarin von Anthrachinon durch Natronlauge.

Darstellung von Chinizarin aus Anthrachinon mittels Schwefelsäure, Natriumnitrit und Quecksilbersulfat[10]). In 120 g Schwefelsäure 66° Bé werden 10 g Natriumnitrit langsam eingetragen, 7 g Anthrachinon, 1,6 g Quecksilbersulfat zugegeben und

[1]) Vgl. II. Bd., S. 58ff. [2]) D. R. P. 186526 Bad.

[3]) Borsäurezusatz erfolgt gewöhnlich zwecks Veresterung entstehender oder bereits vorhandener Hydroxyle und Stabilisierung der Reaktionsprodukte gegenüber zersetzenden Wirkungen der Schwefelsäure oder auch von Oxydationsmitteln wie Braunstein, Persulfat, Nitrat usw. — Vgl. die Darstellung von 1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon aus Anthragallol D. R. P. 102638 Elb. sowie II. Bd., S. 60.

[4]) D. R. P. 125579, 162035 Elb.

[5]) D. R. P. 153129 Bad., 161954, 163517 Elb.

[6]) D. R. P. 65182 Elb. [7]) D. R. P. 101220 Elb.

[8]) L. Wacker, J. pr. *54*, 88—94; vgl. II. Bd., S. 60. — Über die verschiedene Reaktivität α-ständiger Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivaten siehe O. A. Oesterle und E. R. Haugseth, Ar. *253*, 335 (1915); C. *1915*, II, 1188.

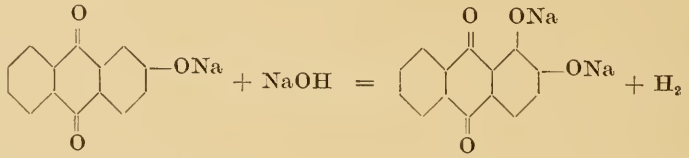
[9]) D. R. P. 251236 Elb; C. *1912*, II, 1321.

[10]) Über die Darstellung der wichtigen Chinizarinsulfosäure (1,4-Dioxy-anthrachinon-2-sulfosäure) aus Chinizarin und Sulfit (Braunstein, PbO_2, ClONa usw. wirken beschleunigend) siehe D. R. P. 287867 Elb.; C. *1915*, II, 1063. S. a. D. R. P. 288474 Elb; C. *1915*, II. 1270 (Purpurinsulfosäure usw.).

erhitzt, bis sich bei etwa 180° die Masse braunrot färbt. Man trägt Sorge, daß die Temperatur nicht höher steigt, gießt nach dem Erkalten in Wasser, löst in Natronlauge, kocht etwa ½ Stunde zur Zerstörung etwa entstandener geringer Mengen von Purpurin und filtriert, um von eventuell unverändertem Anthrachinon zu befreien. Aus dem Filtrat wird das gebildete Chinizarin durch Säure ausgefällt.

Darstellung von Purpurin aus Anthrachinon. In 140 Teile Schwefelsäure 66° Bé werden 10 Teile Natriumnitrit langsam eingetragen, alsdann 7 Teile Anthrachinon, 1 Teil Metaarsensäure (sp. G. 2) und 1,5 Teile Quecksilbersulfat zugegeben. Es wird nun rasch erhitzt; bei etwa 180° färbt sich die Masse rotbraun. Die Temperatur steigt ohne weitere Wärmezufuhr auf 210—220°. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe in Alkali das charakteristische Rot des Purpurins zeigt. Man gießt die braune Schmelze nach dem Erkalten in Wasser, kocht auf und filtriert ab. Zur weiteren Reinigung kann man in Soda lösen, filtrieren und mit Säure wieder fällen[1]).

Oxyanthrachinone können zum Teil durch Verschmelzen mit Alkalien in Polyoxyderivate übergeführt werden, so β-Oxyanthrachinon in Alizarin, ebenso wie Resorcin in der Natronschmelze zu Phloroglucin oxydiert wird. Auch bei Abwesenheit oxydierender Agenzien verwandelt sich das β-Oxyanthrachinon in Alizarin, indem sich Dinatriumalizarin und Wasserstoff bilden:



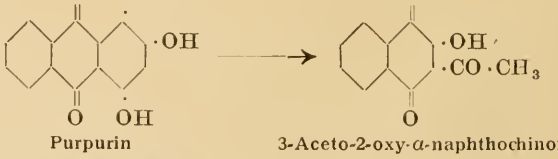
β-Oxyanthrachinonnatrium Dinatriumalizarin

Wie das β-Oxyanthrachinon, so nehmen auch die nichtfärbenden Dioxyanthrachinone, die in der Kalischmelze oxydiert werden, das Hydroxyl in Nachbarstellung zu einem der vorhandenen Hydroxyle auf (Alizarinstellung), so die Anthraflavinsäure[2]), die Isoanthraflavinsäure, das Anthrarufin, Chrysazin[3]) und Metabenzdioxyanthrachinon[4]), die Isoanthraflavinsäure leicht — unter Erzeugung von Iso-(Anthra-)purpurin — die Anthraflavinsäure erst bei höherer Temperatur (über 200°) und mit konzentriertem wäßrigem Alkali (75—90%ig) unter Bildung von Flavopurpurin in sehr guter Ausbeute[5]). Anthrarufin gibt 1,2,5-, Chrysazin 1,2,8-Trioxyanthrachinon[6]).

Flavopurpurin stellt man technisch vorzüglich auch so her, daß man Anthraflavinsäure bez. die ihr entsprechende 2,6-Disulfosäure anstatt mit konzentriertem Kali mit der 20—25fachen Menge (bei der Disulfosäure

---

[1]) Beim Purpurin ist bemerkenswert, daß es sich mit alkalischem Hydroperoxyd und Kobaltoxyd als Katalysator zu 3- Aceto-2-oxy-1,4- naphthochinon abbauen läßt, O. Dimroth u. E. Schultze, A. *411*, 339 (1916); C. *1916*, II, 138:



Purpurin 3-Aceto-2-oxy-α-naphthochinon

[2]) Vgl. D. R. P. 194955 Wed.
[3]) Vgl. Liebermann, B. *11*, 1617 (1876); D. R. P. 195028 Höchst.
[4]) B. *18*, 2147 (1885). [5]) D. R. P. 194955 Wed.
[6]) D. R. P. 195028 und 196980 Höchst. Angabe B. *12*, 1289 (1879) irrtümlich.

nimmt man 10—12fache Menge) 30—50%igen Kalis und Temperaturen unterhalb 200° behandelt[1]).

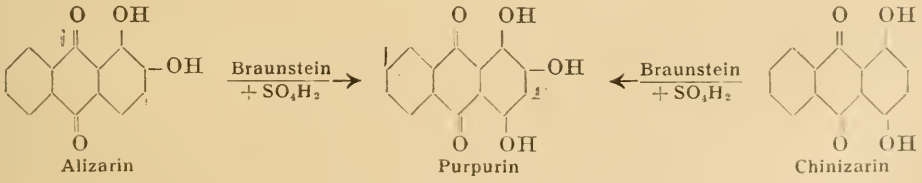
Oxydiert man Flavopurpurin in der Kalischmelze durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Braunstein oder Arsensäure, so erhält man ein Oxyflavopurpurin, aus Anthrapurpurin Oxyanthrapurpurin, aus Alizarin Purpurin[2]).

Über die Entstehung des letztgenannten beim Kochen von Purpuroxanthin mit Kalilauge vgl. man II. Bd., S. 59 dieses Handbuches.

Darstellung von Anthrapurpurin aus Isoanthraflavinsäure. Isoanthraflavinsaures Kali wird mit überschüssigem konzentriertem wäßrigem Kali so lange erhitzt, bis die Temperatur der des schmelzenden Kalis nahekommt. Wenn die Intensität des Violetts nicht mehr zunimmt, wird die Operation unterbrochen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt. Es fällt ein gelber gelatinöser Niederschlag, der zur Entfernung etwa unangegriffener Isoanthraflavinsäure mit kaltem Barytwasser behandelt wird. Der zurückbleibende Lack, mit Salzsäure zersetzt, gibt reines Anthrapurpurin.

Zur weiteren Oxydation von Oxyanthrachinon sind ferner Persulfate, Salpeter-Schwefelsäure, Überchlorsäure[3]) und der elektrolytische Sauerstoff angewendet worden, der ganz ähnlich der Überchlorsäure wirkt[4]). Häufiger bedient man sich auch hier der Schwefelsäure. Man läßt entweder rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt (80%) mehrere Tage lang bei niedriger Temperatur (60°) oder konzentrierte Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf die Oxyanthrachinone einwirken, auch bei Gegenwart von Borsäure[5]) und — mit großem Vorteil — von Selen- und Quecksilberverbindungen[6]), die Zusatz eines Oxydationsmittels vollkommen überflüssig machen. Die Metallverbindungen wirken hierbei katalytisch.

Braunstein und Schwefelsäure hydroxylieren Oxyanthrachinone gewöhnlich in p- oder auch in o-Stellung zu bereits vorhandenen Hydroxylen. So liefert sowohl Alizarin[7]) wie Chinizarin[8]), auf diese Weise oxydiert, Purpurin:



Alizarin Purpurin Chinizarin

Entsprechend dem oben Gesagten gibt Erythroxyanthrachinon mit Schwefelsäure und salpetriger Säure oder Nitrosylschwefelsäure Chinizarin, Alizarin mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd bei etwa 36° (Zusatz von Borsäure!) 1,2,5-Trioxyanthrachinon[9]), Chinizarin, in schwefelsaurer Lösung oxydiert, Purpurin (s. oben), eigentümlicherweise bei Gegenwart von Natriumacetat, -phosphat oder -borat aber kompliziertere (Leuko-)

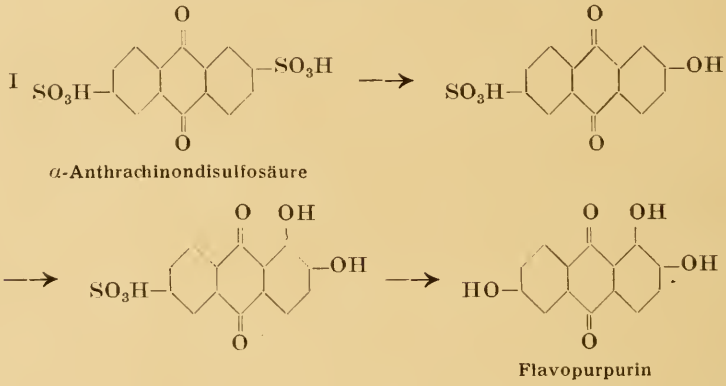
---

[1]) D. R. P. 205097 Elb. [2]) D. R. P. 67061 Elb.
[3]) D. R. P. 86969 Elb. [4]) Vgl. D. R. P. 64418, 66153, 74353 Elb.
[5]) Vgl. D. R. P. 64418, 81481, 81959, 81960, 81961, 81962, 83055, 86630, 86968, 101220 Elb. — Man vgl. II. Bd., S. 58—61. [6]) D. R. P. 162035 Elb.
[7]) de Lalande, C. r. *79*, 669 (1874).
[8]) Baeyer und Caro, B. *8*, 152 (1875).
[9]) D. R. P. 156960 Elb.

Verbindungen[1]). Über die Einwirkung von Ferricyankalium auf Alizarin in alkalischer Lösung siehe Scholl[2]).

2. Aus Anthrachinonsulfosäuren erhält man Oxyanthrachinone durch Abspaltung der Sulfosäuregruppen (Austausch gegen Hydroxyl), so das Erythroxyanthrachinon aus Anthrachinon-α-sulfosäure durch **Erhitzen mit Kalkmilch, Alkalien[3]) oder Alkalicarbonaten[4]),** ähnlich das β-Oxyanthrachinon aus der β-Sulfosäure[5]), das Anthrarufin aus der 1,5-Disulfosäure mit Kalkmilch oder Carbonat[6]), das 1,6-Dioxyderivat aus der 1,6-[7]), das 1,7-Dioxyderivat aus der 1,7-[8]), das 1,8-Dioxyderivat (Chrysazin) aus der 1,8-Disulfosäure[9]). Ebenso können natürlich auch Oxysulfosäuren in Polyoxyanthrachinone übergeführt werden[10]).

An Stelle der wäßrigen Alkalien tritt unter Umständen **alkoholisches Kali oder die Kalischmelze mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln,** wie solche z. B. bei der Darstellung von Alizarin und Flavopurpurin aus β-Oxyanthrachinon bez. Anthraflavinsäure zur Anwendung kommen[11]). Letzteres erhält man aus 2,6-Anthrachinondisulfosäure mit konzentriertem wäßrigem Alkali von 75—90% über 200°[12]) oder auch nach D. R. P. 205097 unterhalb 200°. Ebenso entsteht Purpurin durch Kalischmelze aus Alizarin-4-sulfosäure, Anthrapurpurin aus β-Anthrachinondisulfosäure:



[1]) Vgl. D. R. P. 146223 Elb.

[2]) R. Scholl und A. Zinke, B. *51*, 1421 (1918); *52*, 1142 (1919): C. *1919*, I, 638; *1919*. III. 380. Während Alizarin auf diese Weise unter Aufspaltung zur Oxynaphthochinonovinylglyoxylsäure oxydiert wird, wirkt Kaliumhypochlorit unter Bildung eines Aufbauprodukts, eines Bianthrachinonylderivates: R. Scholl, B. *52*, 1829 (1919); C. *1920*, I, 12; Scholl, Schwinger und Dischendorfer, B. *52*, 2254 (1919); C. *1920*, I, 262.

[3]) M. Iljinsky, B. *36*. 4197 (1903); R. E. Schmidt, *37*, 66 (1904); D. R. P. 156762, 172642 Elb.

[4]) D. R. P. 197649 Elb. [5]) D. R. P. 106505 Höchst.

[6]) M. Iljinsky, B. *36*, 4198 (1903); R. E. Schmidt, B. *37*, 66 (1904); D. R. P. 170108, 197649 Elb.

[7]) D. R. P. 170329, 195874 Wed.

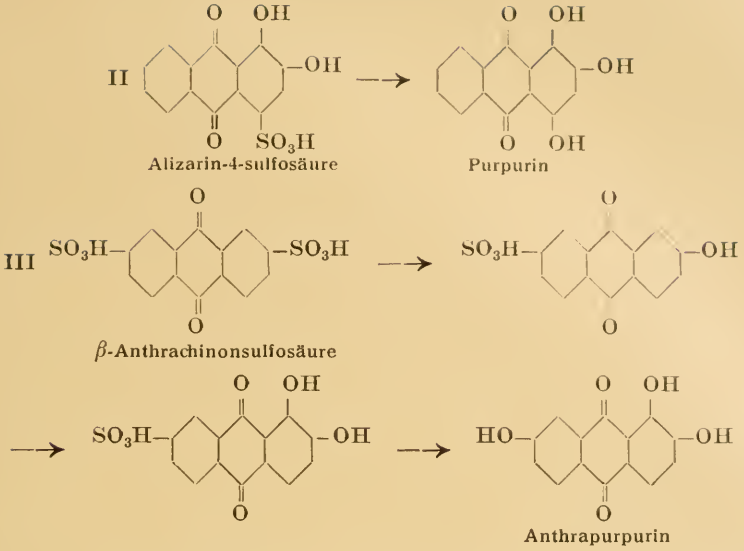
[8]) Iljinsky, B. *36*, 4198 (1903); D. R. P. 170329, 195874 Wed.

[9]) Iljinsky, B. *36*, 4197 (1903); R. E. Schmidt, B. *37*, 66 (1904); D. R. P. 170108, 197649. 197607 Elb.

[10]) Vgl. Iljinsky, B. 36. 2941 (1903); D.R.P. 103988 Elb., 111919, 145188 Höchst, 178631 Elb.

[11]) Vgl. D. R. P. 103686, 103988 Elb., 186526 Bad., 194955 Wed.

[12]) D. R. P. 194955 Wed.



Bei I und III geht außer der Abspaltung der Sulfosäuregruppen noch eine Oxydation vor sich und wird daher der Schmelze passend ein Oxydationsmittel zugesetzt.

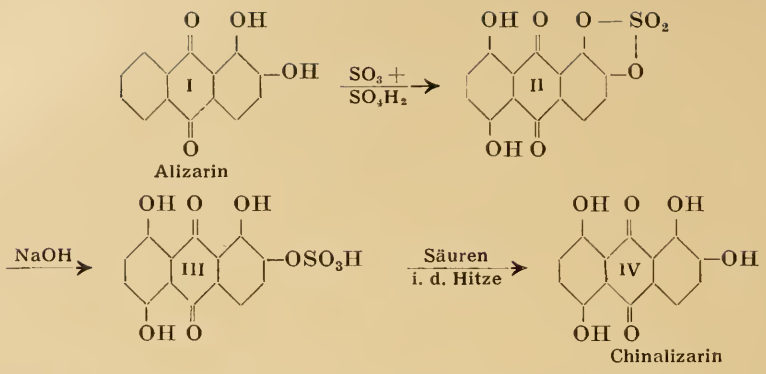
Milder als die Alkali- wirkt die **Erdalkalischmelze,** auch verdünntes Alkali sowie Gemische von Alkali und Erdalkali, indem sie bei Abspaltung der Sulfosäuregruppen weitergehende Hydroxylierung sowie die mit Alkalien bei α-Sulfosäuren manchmal eintretende Aufspaltung des Anthrachinonkerns verhütet[1]). So gehen Anthrachinon-α,β-sulfosäuren beim Verschmelzen mit Erdalkalien in die entsprechenden Oxyderivate über[2]). Zusatz von Nitrat oder Chlorat steigert Ausbeute und Qualität, ohne weiteres Hydroxyl einzuführen[3]). Alizarin-mono-(1,2,5-) und -di-(1,2,3,5-)sulfosäuren geben in der Kali- oder Erdalkalischmelze 1,2,5-Trioxy-anthrachinon bez. 1,2,5-Trioxy-anthrachinon-3-sulfosäure[4]).

Ein gutes abspaltendes Mittel für Sulfosäuregruppen ist oft die Schwefelsäure, die ja anderseits auch zur Einführung solcher Gruppen dient. So geht Anthrachinon-α-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure (40% freies Anhydrid) über 100° in Oxyderivat über[5]). Auch die Gegenwart reduzierend wirkender Substanzen, wie Zinnchlorür, Metalle, Phenole, Amine, Zucker, oder die katalytisch wirkender Leukoverbindungen kann unter Umständen die Abspaltung von Sulfosäuregruppen durch Schwefelsäure ermöglichen oder überraschend erleichtern[6]).

Alizarin (I) läßt sich durch **rauchende Schwefelsäure** (70—80% Anhydrid) bei 25—50° in Chinalizarinsulfat (II) verwandeln, das durch sukzessives Behandeln mit Alkalilauge und Säure in der Hitze über Chinalizarinschwefelsäure (III) in Chinalizarin (IV) übergeht[7]):

---

[1]) Vgl. Liebermann und Dehnst, B. *12*, 1293, 1597 (1879).
[2]) D. R. P. 195874 Wed. [3]) D. R. P. 195874 Wed.
[4]) D. R. P. 178631 Elb. [5]) D. R. P. 158413 Höchst.
[6]) So bei der p-Diaminoanthrarufin- und p-Diaminochrysazin-disulfosäure: D. R. P. 190476 Elb.; vgl. D. R. P. 108578 Elb.
[7]) Siehe Graebe, B. *23*, 3730 (1890); Schmidt, J. pr. [2], *43*, 237 (1891); Gattermann, J. pr. [2], *43*, 246 (1891); D. R. P. 60855 Elb.



Chinizarin wird durch ähnliche Behandlung ebenfalls in Chinalizarin übergeführt.

Von beträchtlicher Wichtigkeit ist die von Iljinski, R. E. Schmidt und anderen Forschern[1]) gemachte Beobachtung, daß bei der „Sulfierung" des Anthrachinons und verschiedener Oxyanthrachinone der Eintritt der Sulfosäuregruppen durch geringe **katalytisch wirkende Zusätze** von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen (vgl. II. Bd., S. 437 dieses Werkes) erheblich abgelenkt wird, demgemäß andere Sulfosäuren und bei der Verseifung oder Schmelze andere Oxyverbindungen gewonnen werden als bei der gewöhnlichen Sulfierung.

Darstellung von Anthrachinon-α-sulfosäure und Erythroxyanthrachinon. 100 Teile Anthrachinon werden mit einem Teil Merkurosulfat innig zerrieben und mit 120 Teilen Oleum von 20% Anhydridgehalt unter Rühren 1 Stunde lang auf 150° erhitzt, die Masse hierauf mit 1400 Teilen Wasser vermischt, durchgekocht und von unangegriffenem Anthrachinon abfiltriert, das klare Filtrat auf 80—90° erhitzt und langsam mit 60 Volumteilen einer gesättigten Chlorkaliumlösung versetzt, wobei sich das anthrachinon-α-sulfosaure Kalium in glänzenden, hellgelben Blättchen abscheidet. Dieselben werden noch warm (60—70°) abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und sind dann völlig rein. Ausbeute ca. 75% der Theorie (auf das sulfierte Anthrachinon berechnet).

Zur Überführung in Erythroxyanthrachinon erhitzt man das Salz mit der gewichtsgleichen Menge Kalk, einem Äquivalent Chlorcalcium und 20 Teilen Wasser im Druckkessel 6 Stunden auf 180—200°.

100 Teile Anthrachinon, ein Teil Quecksilber und 200 Teile rauchende Schwefelsäure von 40% Anhydrid 1 Stunde auf 160° erhitzt, ergeben hauptsächlich 1,5-Disulfosäure neben 1,8-, wenig 1,7- und (wahrscheinlich) 1,6-Disulfosäure[2]), die mit Kalkmilch unter Druck erhitzt in die entsprechenden Oxyverbindungen übergehen.

Alizarin geht, mit rauchender Schwefelsäure und Quecksilber behandelt, in eine von der gewöhnlichen Alizarinsulfosäure verschiedene Sulfosäure über. Das schön karminrote Kaliumsalz der neuen Säure läßt sich zum Unterschied von dem Salze der andern Sulfosäure mit Chlorkalium aussalzen. Die Anthraflavinsäure gibt in derselben Weise eine neue Anthraflavinsulfosäure, die durch ein in überschüssiger Natronlauge leicht lösliches Natronsalz von der gewöhnlichen Anthraflavinsulfosäure sich unterscheidet[3]).

---

[1]) M. Iljinsky, B. *36*, 4194 (1903); R. E. Schmidt, B. *37*, 66 (1904); M. Dünschmann, B. *37*, 331 (1904); D. R. P. 148875; 149801; 157123 Elb., 202398 und 210863 Wed.; Am. Pat. 742910; vgl. die Darstellung der Phthalsäure aus Naphthalin mit Hilfe von Quecksilber nach D. R. P. 91202 Bad.

[2]) M. Iljinsky, B. *36*, 4197 (1903).

[3]) M. Iljinsky, B. *36*, 4199 (1903); D. R. P. 205965 (C. *1909*, I, 1058) Wed.

Darstellung von Alizarin aus Anthrachinon-β-sulfosäure. 100 Teile „Silbersalz" (anthrachinon-β-sulfosaures Natron) und 280 Teile Natron werden in einem Schmelzkessel mit Rührwerk mit wenig Wasser angefeuchtet, mit Dampf in Lösung gebracht und 30 Teile Kaliumchlorat, sowie ca. 500 Teile Wasser zugesetzt, sodann der Kessel verschlossen und 2—3 Tage unter beständigem Rühren auf 180° erhitzt. Dann läßt man die Schmelze in heißes Wasser laufen und fällt das Alizarin mit Salzsäure aus.

Kleinere Mengen erhitzt man im zugeschraubten schmiedeeisernen Rohr.

Darstellung von Purpurin aus Purpurin-α-sulfosäure. 10 Teile purpurin-α-sulfosaures Natron werden mit 200 Teilen Schwefelsäure 63° Bé, 5 Teilen Borsäure und 0,5 Teilen Quecksilberoxyd 3 Stunden auf 190° erwärmt. Man läßt erkalten, gießt in Wasser und scheidet so das Purpurin in roten Flocken aus.

3. Halogenanthrachinone gehen in der Alkalischmelze ebenfalls oft in Oxyverbindungen über, so das Tetrabromanthrachinon beim Erhitzen mit Natron in Trioxyanthrachinon[1]), das Dibromchrysazin mit Kali in Dioxychrysazin. Als ein häufig anwendbares Mittel zum Ersatz von Halogen in Halogenanthrachinonen hat sich die Behandlung derselben mit rauchender oder konzentrierter Schwefelsäure ohne oder mit Borsäure erwiesen. So geht 1,4-Dichlor- und 1,4-Chloroxy-anthrachinon[2]) in Chinizarin, 1-Amino-4-bromanthrachinon in 1,4-Aminooxyanthrachinon über[3]).

4. Verschiedene Verfahren sind bekannt, um Nitroanthrachinone in Oxyderivate zu verwandeln. So vermag man α-Nitroanthrachinone und Dinitroanthrachinon mit Erdalkalien[4]), Nitroanthrachinone durch Erhitzen mit Pyridin[5]), Dinitroanthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure und Zinkstaub[6]), Schwefelsesquioxyd oder einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure in Oxyanthrachinone überzuführen, indem die Nitrogruppen durch Hydroxyle ersetzt werden. p-Nitrooxyanthrachinone tauschen beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure die Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus[7]). So geht 4-Nitroalizarin mit heißer Schwefelsäure in Purpurin über.

Glatt tauschen sich Nitrogruppen gegen Hydroxylgruppen auch bei längerem Schmelzen mit saurem Kaliumacetat im Ölbade bei 170—180° aus. (Die als Zwischenprodukte zu erwartenden Acetylderivate sind nicht faßbar, und in der Benzol- und Naphthalingruppe bleibt die analoge Umwandlung der Nitroverbindungen aus.) So wurden aus den entsprechenden Nitroderivaten das 1-Oxy-, 1,5- und 1,8-Dioxy-anthrachinon gewonnen[8]).

Darstellung von Chrysazin aus 1,8-Dinitroanthrachinon mit Pyridin. 10 Teile 1,8-Dinitroanthrachinon werden mit 70 Teilen rohem Pyridin am Rückflußkühler gekocht, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, was nach 10 Stunden eintritt. Man treibt das Lösungsmittel durch Dampf oder Destillation ab, zieht durch Kochen des Rückstandes mit Natronlauge das in guter Ausbeute entstandene Chrysazin aus und fällt mit Säure.

5. Zur Umwandlung von Amino- in Oxy-anthrachinone, z. B. von 1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinon in Anthrarufin bez. Chrysazin,

---

[1]) Diehl, B. *11*, 186 (1876). [2]) D. R. P. 203083 Elb.

[3]) Vgl. D. R. P. 104901 Elb., 106227, 113292, 114840 Bad., 115048 Elb., 125094 Bad.

[4]) D. R. P. 158891 Elb.; vgl. D. R. P. 73860, 75054, 145188, 158278, 167699 Höchst. [5]) D. R. P. 145238 Elb.

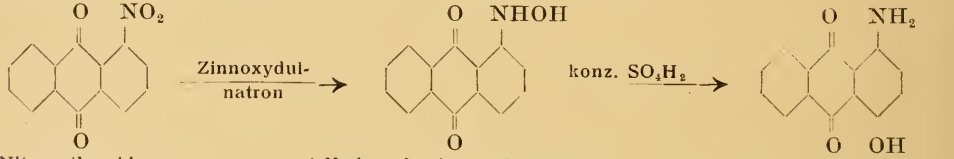
[6]) D. R. P. 96853 Höchst. [7]) D. R. P. 125579 Elb.

[8]) E. Schwenk, J. pr. [2], *103*, 106 (1921); C. *1922*, I, 866.

kann einmal die bekannte Methode der Diazotierung (vgl. IV. Bd., Diazogruppe) und Verkochung dienen, also Erhitzen mit Schwefelsäure und salpetriger Säure (D. R. P. 97688 usw.), wobei die bemerkenswerte Beständigkeit mancher der primär entstehenden Diazoverbindungen zu beachten ist. So geht 1-Diazo-4-oxyanthrachinon erst mit konzentrierter Schwefelsäure bei 170—180° in Chinizarin über und ist beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen beständig[1]). α-Amino- und Alkylamino-anthrachinon gehen sowohl mit starker rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur[2]) wie beim Erhitzen mit schwach rauchender oder wasserhaltiger Schwefelsäure[3]) in Oxyanthrachinone über[4]). Enthält die Schwefelsäure freies Schwefeltrioxyd, so entstehen direkt Oxysulfosäuren[5]). 2-Oxyanthrachinon wird quantitativ aus 2-Aminoanthrachinon auf dem Wege über die Diazoniumverbindung gewonnen[6]).

Verschiedene hydroxylierte Aminoanthrachinone tauschen bereits unter dem Einflusse von Wasser, Alkalien oder verdünnten Säuren ihre Amingruppe gegen Hydroxyl aus, einige sogar schon bei gelinder Oxydation.

Zur **Darstellung von Oxy-aminoanthrachinonen** geben R. E. Schmidt und L. Gattermann[7]) eine bemerkenswerte Methode an. Durch alkalische Reduktion von Nitroverbindungen gewinnt man Hydroxylaminoverbindungen, die durch Schwefelsäure eine Umlagerung in Oxy-aminoverbindungen erfahren:



1-Nitroanthrachinon — 1-Hydroxylamino-anthrachinon — 1-Amino-4-oxyanthrachinon

Derartige Hydroxylaminoverbindungen können nach L. Wacker[8]) übrigens auch auf anderem Wege, über die Diazoverbindungen, erzeugt werden.

Überführung von α-Amidoalizarin in Purpurin. Man löst das α-Amidoalizarin in 10—15 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé, trägt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Natriumnitrit ein und erhitzt 2 Stunden lang auf 90—100°. Dann gießt man in Wasser, kocht auf und filtriert das entstandene Purpurin ab.

6. Auch durch Reduktion von Polyoxyanthrachinonen erhält man unter Umständen ein (niedriger hydroxyliertes) Oxyderivat. So geht Purpurin (I), in heißer überschüssiger Natronlauge mit Zinnchlorür behandelt, bis die Lösung gelb geworden ist, in Purpuroxanthin (II) über[9]):

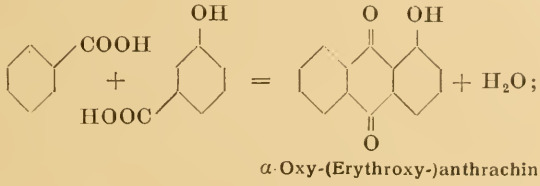
Purpurin — Purpuroxanthin

[1]) D. R. P. 163517 Elb.; vgl. D. R. P. 161954 Elb.
[2]) D. R. P. 154353, 155440 Elb. [3]) D. R. P. 164727 Elb.
[4]) Vgl. Anneld. F. 25913, IV, 22b. [5]) D. R. P. 108459 Bad.
[6]) A. G. Perkin und T. W. Whattam, Soc. *121*, 289 (1922); C. *1922*, I, 1191.
[7]) R. E. Schmidt und L. Gattermann, B. *29*, 2934 (1896); vgl. D. R. P. 81694 Elb., 96853 Höchst. [8]) L. Wacker, B. *35*, 2593, 3920 (1902).
[9]) Vgl. Liebermann, A. *183*, 213 (1876); H. Plath, B. *9*, 1204 (1876); Schunck und Roemer, B. *10*, 172 (1877).

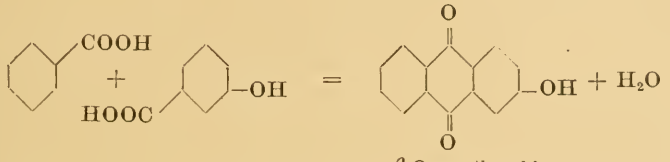
7. Ein Tetraoxyanthrachinon stellte Dimroth nach dem Thieleschen Verfahren aus Purpurinchinon her[1]).

b) Darstellung von Oxyanthrachinonen durch Kernsynthese.

1. Die wichtigste Methode ist hier die auf der Vereinigung zweier Molekeln einer substituierten Benzoesäure unter Wasserabspaltung beruhende. So entsteht aus Benzoesäure und m-Oxybenzoesäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure sowohl α- wie β-Oxyanthrachinon[2]):

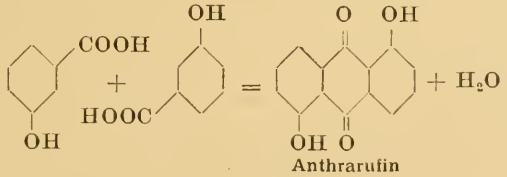


α-Oxy-(Erythroxy-)anthrachinon

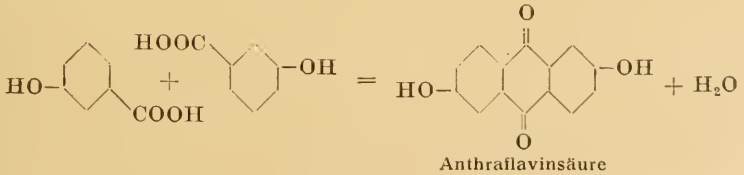


β-Oxyanthrachinon

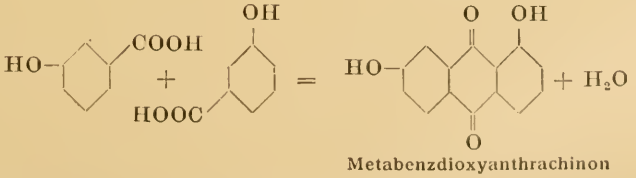
Daneben bilden sich noch drei isomere Dioxyanthrachinone, Anthrarufin, Anthraflavinsäure und Metabenzdioxyanthrachinon, die durch Kondensation zweier Molekeln m-Oxybenzoesäure entstehen und folglich glatter zu gewinnen sind, wenn man m-Oxybenzoesäure allein mit Schwefelsäure erhitzt:



Anthrarufin



Anthraflavinsäure



Metabenzdioxyanthrachinon

So gelingt auch die Synthese der Rufigallussäure aus Gallussäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure, die älteste Synthese dieser Art[3]).

---

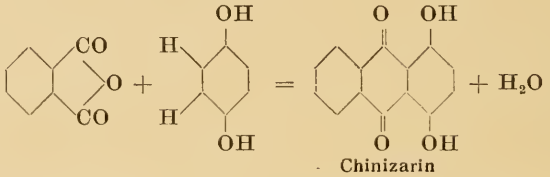
[1]) O. Dimroth, O. Friedemann und H. Kämmerer, B. *53*, 481 (1920); C. *1920*, I, 830. [2]) Liebermann und Kostanecki, A. *240*, 261 (1887).
[3]) Robiquet, A. *19*, 204 (1836).

Ähnlich wurde das Purpuroxanthin aus Benzoe- und Dioxy-benzoesäure, Tetra- und Penta-oxyanthrachinone aus m-Oxybenzoesäure und symmetrischer Dioxybenzoesäure mit Gallussäure[1]), ferner Dimethyl-anthrarufin und -anthraflavinsäure[2]) und viele andere Oxyanthrachinone[3]) erhalten.

o- und p-Oxybenzoesäure erweisen sich ungeeignet zu solchen Synthesen.

Hierher gehört auch die von der 3-Methoxy-4-methyl-o-phthalsäure ausgehende Synthese des 1,6-Dioxy-2-methylanthrachinons[4]).

2. Eine andere kernsynthetische Methode besteht im Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Oxyverbindungen und konzentrierter Schwefelsäure. So entsteht Anthragallol aus Phthalsäureanhydrid und Gallus- oder Pyrogallussäure, Alizarin und Hystazarin (2,3-Dioxyanthrachinon) aus Phthalsäureanhydrid und Brenzcatechin[5]), Chinizarin aus Phthalsäureanhydrid und Hydrochinon:



Chinizarin

Ähnlich kondensieren sich Chlorphthalsäuren, die nur 1 Atom Halogen in o-Stellung zum Carboxyl haben, mit Hydrochinon, so besonders 3-Chlor- und 4,5-Dichlor-phthalsäure zu 5-Chlor- und 6,7-Dichlor-chinizarin[6]).

Chinizarin wird auch durch Kondensation von p-Chlorphenol oder dessen Sulfosäuren mit Phthalsäureanhydrid mit Hilfe von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure und Borsäure, welch letztere die Ausbeuten von etwa 4 auf 75% der Theorie steigert, gewonnen[7]).

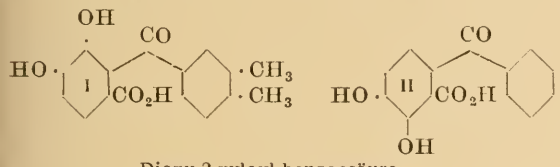
Besonders gut gelingt die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen, Naphtholen, Oxyanthracenen usw. mit Hilfe von Aluminiumchlorid und eines zugleich als Lösungsmittel dienenden Überschusses an Phthalsäureanhydrid bei Temperaturen von 180—250°. Aus Brenzcatechin wird so das Hystazarin frei von Alizarin in bedeutend höherer Ausbeute als bei Anwendung von Schwefelsäure gewonnen[8]).

Ein 1,4,6-Trioxyanthrachinon wurde durch Kondensation von 4-Aminophthalsäureanhydrid mit Hydrochinon mittels konzentrierter Schwefelsäure bei 170—190° dargestellt[9]).

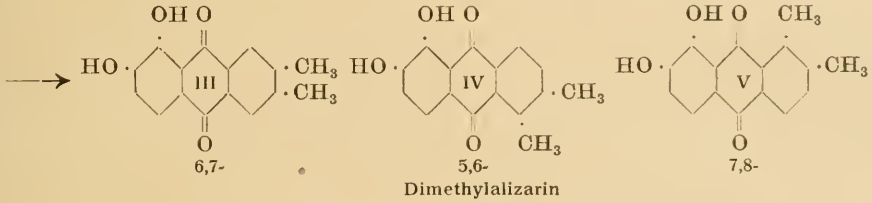
3. Die bei den eben genannten Prozessen wahrscheinlich als Zwischenstufe auftretenden Benzoylbenzoesäuren lassen sich auch für sich darstellen und in substituierte Anthra-

[1]) Noah, A. *240*, 265, 269 (1887).
[2]) Kostanecki und Niementowski, A. *240*, 276 (1887).
[3]) D. R. P. 87620: Alkylpolyoxyanthrachinone.
[4]) J. L. Simonsen und M. G. Rau, C. *1922*, I, 30.
[5]) Baeyer und Caro, B. *7*, 972 (1874); Liebermann, B. *21*, 2501 (1888); A. Schoeller, B. *21*, 2503 (1888). Über die Darstellung von Chinizarin, Hystazarin und Alizarin vgl. man ferner K. Lagodzinski, B. *28*, 116 und 1427 (1895).
[6]) D. R. P. 172105 Höchst. [7]) D. R. P. 255031 Elb.; C. *1913*, I, 354.
[8]) D. R. P. 298345 Elb.; C. *1917*, II, 256.
[9]) M. L. Crossley, Am. Soc. *40*, 404 (1917); C. *1918*, II, 26.

chinone überführen, ähnlich der o-Benzoylbenzoesäure selbst[1]). So werden m-Oxybenzoylbenzoesäure in Oxy-anthrachinon, ihre Chlorderivate in Oxychlor-anthrachinone verwandelt[2]) und sind auch eine Anzahl homologer Alizarine dargestellt worden, aus Dioxy-2-xyloylbenzoesäure (F. I und II) durch kurzes Erhitzen mit Schwefel- und etwas Borsäure Dimethylalizarine[3]) (F. III) usw.



Dioxy-2-xyloyl-benzoesäure



6,7- 5,6- 7,8-

Dimethylalizarin

Phenanthrylbenzoyl-o-carbonsäure liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Phenanthroanthrachinon[4]).

Über die Konstitution der Oxyanthrachinone in deren Salzen siehe Scholl[5]).

15. Halogen- und Halogenoxy-anthrachinone. (Vgl. auch Halogengruppe.)

a) Darstellung durch Oxydation halogenierter Anthracene.

Wie Anthracen in Anthrachinon, so lassen sich halogenierte Anthracene in halogenierte Anthrachinone überführen. Bei der Oxydation wird nur das an den meso-Kohlenstoffatomen des Anthracens haftende Halogen entfernt, das der Seitenkerne bleibt erhalten. So liefert 1,2-Dichloranthracen 1,2-Dichloranthrachinon, 1,2,9,10-Tetrabromanthracen 1,2-Dibromanthrachinon[6]).

Hier bewährt sich auch das bereits beim Anthrachinon erwähnte Verfahren, nach dem meso-Dichloranthracene zunächst bei niedriger Temperatur mit Salpetersäure in meso-Dichlor-meso-Dinitroprodukte, diese durch Erhitzen für sich oder in Lösungsmitteln, konzentrierter Schwefelsäure usw. in Alizarine übergeführt werden. Aus 2,9,10-Trichloranthracen gewinnt man so 2-Chloranthrachinon, aus 1,3,9,10-Tetrachloranthracen 1,3-Dichloranthrachinon[7]).

---

[1]) Siehe Bd. II S. 714 dieses Handbuches.

[2]) D. R. P. 148110 Basler chem. Fabrik.

[3]) H. Bradbury und Ch. Weizmann, Soc. *105*, 2748 (1914); C. *1915*, I, 313.

[4]) D. R. P. 194328 Höchst.

[5]) R. Scholl und A. Zinke, B. *51*, 1419 (1918); C. *1919*, I, 638; O. Baudisch, B. *52*, 146 (1919); C. *1919*, I, 843; R. Scholl, B. *52*, 565 (1919); C. *1919*, I, 1025.

[6]) Graebe und Liebermann, A. Spl. *7*, 277, 281 (1870); B. *1*, 186 (1868); B. *2*, 334 (1869).

[7]) D. R. P. 296019 Höchst; C. *1917*, I, 460.

b) Darstellung durch Halogenierung von Anthrachinon und von Oxyanthrachinonen.

Die Halogenierung des Anthrachinons und der Oxyanthrachinone gelingt verhältnismäßig leicht auf verschiedenen Wegen.

Beim Kochen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ und etwas J entsteht neben Tetra- und Hepta- auch Octochloranthrachinon[1]). 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon läßt sich durch $SbCl_5$ größtenteils in 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon überführen, das auch durch Chlorierung des Anthrachinons mit $SbCl_5$ entsteht (1,2,4-usw.-Derivat entsteht nicht[2])).

Chlorierungen erzielt man weiter durch Behandlung saurer Lösungen der betreffenden Anthrachinonderivate mit Chlor. Leitet man z. B. in eine Lösung von Anthrarufin in siedendem Eisessig einen Chlorstrom, so erhält man p-Dichloranthrarufin[3]), ebenso aus Rufigallussäure Chlor-rufigallussäure (1,2,3,5,6,7, ?-Derivat[4])), aus Alizarin 3-Chloralizarin.

Einzelne Chloranthrachinone werden durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure, vorteilhaft auch von Chlorüberträgern, gewonnen[5]).

Aus Oxyanthrachinonen können Chloranthrachinone auch durch Hydroxylersatz mittels Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid erzeugt werden, so 1-Chlor- aus 1-Oxy-, 1,4-Dichlor- aus 1,4-Dioxy-anthrachinon. Auch Erhitzen mit 1,2-Dichlor-benzol und Phosphortrichlorid führt zum Ziel[6]).

Ähnlich verlaufen die **Bromierungen** in saurem Lösungsmittel. Erythroxyanthrachinon in siedender Eisessiglösung mit nascierendem Brom (aus Natriumbromat und Bromwasserstoff) behandelt, liefert p-Bromerythroxyanthrachinon[7]), Anthrarufin Dibromanthrarufin[8]), Rufigallussäure mit Brom Bromrufigallussäure[9]). Bromiert man Anthrachinon in rauchender Schwefelsäure bei 50—60° mit Brom, so erhält man Heptabromanthrachinon. (Mit $SbBr_3 + Br_2$ läßt sich die Bromierung nicht durchführen.) Mit überschüssigem Brom erfolgt bei höherer Temperatur Aufspaltung des Anthrachinons unter Bildung von Perbrombenzoylbenzoesäure, Tetrabromphthalsäure und Hexabrombenzol[10]). Das zur Alizarinsynthese von Graebe und Liebermann[11]) benutzte Dibromanthrachinon war ein 2,3-Dibromderivat. (In der Kalischmelze liefert es an Stelle von Hystazarin Alizarin[12]).)

Über die homonukleären Dibromanthrachinone (1,2-Dibrom- aus 1-Amino-2-brom-anthrachinon, 2,3-Dibrom- aus 2-Amino-3-bromanthrachinon, 1,3-Dibrom- durch Desaminieren aus 1,3-Dibrom-2-amino- oder 1-Amino-2,4-Dibromderivat und über 1,4-Dibromanthrachinon aus 1-Brom-4-nitroanthrachinon durch Reduktion und Ersatz der Aminogruppe oder besser

---

[1]) A. Eckert und K. Steiner, C. *1915*, II, 192; A. Eckert, J. pr. [2], *102*, 361 (1921); C. *1922*, I, 135.

[2]) A. Eckert und K. Steiner, M. *36*, 269 (1915); C. *1915*, II, 192.

[3]) D. R. P. 127699 Elb. [4]) D. R. P. 114263 Elb.

[5]) D. R. P. 228901 Elb.; C. *1911*, I, 103.

[6]) D. R. P. 290879 Agfa; C. *1916*, I, 686. [7]) D. R. P. 131403 Elb.

[8]) D. R. P. 127699 Elb. [9]) D. R. P. 114263 Elb.

[10]) A. Eckert und K. Steiner, M. *36*, 269 (1915); C. *1915*, II, 192, die beim Nacharbeiten des D. R. P. 107721 Elb. ein Tetrabromderivat nicht isolieren konnten.

[11]) Graebe und Liebermann, A. Spl. *7*, 189 (1870).

[12]) Siehe Grandmougin, C. r. *173*, 717, 1176 (1921); C. *1922*, I, 457, 1337.

aus 1,4-Diaminoanthrachinon) siehe Literatur[1]), desgleichen über 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,7- und 2,8-Dibromanthrachinone und ihr Verhalten[2]).

Einige Oxyanthrachinone können recht gut in **alkalischer Lösung halogeniert** werden, andere wieder nicht. Behandelt man Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Purpurin und andere färbende Oxyanthrachinone in alkalischer Lösung mit Chlorkalk, so werden sie schon in der Kälte, beim Erhitzen sogar fast augenblicklich zerstört. Die nichtfärbenden α-Oxyanthrachinone, Erythroxyanthrachinon, Anthrarufin und Chrysazin, die nach dem Verfahren der Patente 127699[3]) und 131403 in saurer Lösung chloriert in p-Chlorderivate übergehen, erleiden, in alkalischer Lösung mit unterchlorigsauren Salzen behandelt, ebenfalls, wenn auch weniger leicht als die färbenden Oxyanthrachinone, Zersetzung, ohne daß eine nennenswerte Chloraufnahme erfolgt, die nichtfärbenden β-Oxyanthrachinone dagegen bilden in alkalischer Lösung mit unterchloriger Säure Chlor-Substitutionsprodukte[4]). So gibt 2-Oxyanthrachinon 1-Chlor-2-oxyanthrachinon[5]), Anthraflavinsäure Dichloranthraflavinsäure[6]), Isoanthraflavinsäure Dichlorisoanthraflavinsäure[7]), 1,7-Dioxyanthrachinon Chlor-1,7-dioxyanthrachinon[8]).

Bromierung von Erythroxyanthrachinon in Eisessiglösung zu p-Bromerythroxyanthrachinon. 10 Teile Erythroxyanthrachinon werden in 500 Teilen siedendem Eisessig gelöst und 10 Teile Natriumbromat zugesetzt. In diese Lösung läßt man langsam 25 Teile Bromwasserstoffsäure (1,49) einlaufen und bewirkt die Reaktion durch halbstündiges Kochen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und saugt das entstandene Bromerythroxyanthrachinon ab.

Chlorierung von Alizarin in Eisessiglösung zu 3-Chloralizarin. 10 Teile Alizarin werden in 500 Teilen siedenden Eisessigs gelöst, sodann während zweistündigen Siedens ein Chlorstrom eingeleitet, wobei sofort Chlorwasserstoff entweicht. Die dunkelrotbraune Lösung wird nach einiger Zeit heller und schließlich hellgelb. Man filtriert und fällt mit der zehnfachen Wassermenge. Ausbeute 11,5 Teile Chloralizarin.

Chlorierung der Anthraflavinsäure in alkalischer Lösung zu Dichloranthraflavinsäure. 24 Teile Anthraflavinsäure werden in 2400 Teilen Wasser mit 24 Teilen Natriumcarbonat gelöst und unter Rühren zu der auf 40° gebrachten und während der Reaktion auf dieser Temperatur gehaltenen Lösung eine Lösung von 440 Teilen Natriumhypochlorit von 3,4% aktivem Chlor auf Zusatz von 24 Teilen Natriumcarbonat langsam zugegeben. Ist das aktive Chlor verbraucht, so wird das Ganze zum Sieden erhitzt und mit Schwefelsäure gefällt. Ausbeute an Dichloranthraflavinsäure 28,8 Teile. Mit mehr Chlor gewinnt man Trichloranthraflavinsäure.

Chlorierung von Anthrarufin in Eisessiglösung. In die Lösung von 10 Teilen Anthrarufin in 500 Teilen siedendem Eisessig wird ein Chlorstrom geleitet. Beim Erkalten scheidet sich das p-Dichloranthrarufin in roten Nadeln aus.

Bromierung von Anthrarufin in Eisessiglösung. 10 Teile Anthrarufin werden in 500 Teilen siedendem Eisessig gelöst und der Lösung 15 Teile Natriumbromat zugesetzt. In diese Lösung läßt man langsam 25 Teile Bromwasserstoffsäure (1,49) einfließen und beendet die Reaktion durch halbstündiges Erhitzen auf 100°. In der Kälte scheidet sich das Dibromderivat vollständig in rotgelben Nadeln ab.

---

[1]) E. Grandmougin, C. r. *173*, 839 (1921); C. *1922*, I. 563; vgl. C. r. *673*, 717 (1921); *1922*, I, 457. [2]) M. Battegay und J. Claudin, C. *1922*, I. 747.

[3]) Die Angabe dieses Patents bezüglich der Darstellung von Dichlorchrysazin aus Chrysazin in wäßriger Suspension bei 80—100° ist indessen irrtümlich.

[4]) D. R. P. 152175 Wed. [5]) Decker und Laube, B. *39*, 113 (1906).

[6]) D. R. P. 152175 Wed. [7]) D. R. P. 152175 Wed.

[8]) D. R. P. 153191 Wed.

Auch Bromierungen gewisser Oxyanthrachinone mit Brom ohne Anwendung eines Lösungsmittels sind ausgeführt worden. So geht gepulvertes Chrysazin bei kurzem Stehen mit Brom in Dibromchrysazin[1]), bei einstündigem Erhitzen mit Brom im Rohr auf 150° in Tetrabromchrysazin[2]), Hystazarin ebenso in Dibromhystazarin[3]) über.

Sehr viel größere Bedeutung aber beansprucht ein Verfahren der **Halogenierung in saurer wäßriger Suspension.** So kann Erythroxyanthrachinon sowohl in wäßrig-essigsaurer[4]) wie in wäßrig-schwefelsaurer[5]) Suspension mit nascierendem Chlor (aus Natriumchlorat und Salzsäure) glatt zu p-Chlorerythroxyanthrachinon, Anthrarufin bei 140° in verdünnter Schwefelsäure zu p-Chlor- und p-Dichlor-anthrarufin[6]), Alizarin in schwach angesäuerter wäßriger Suspension zu 3-Chloralizarin[7]), Flavopurpurin analog zu Monochlorflavopurpurin[8]), Anthraflavinsäure bei 120° in stark schwefelsaurer Suspension zu Dichloranthraflavinsäure[9]), Chrysazin bei 125° zu p-Dichlorchrysazin[10]) chloriert werden. Ob diese Dichloranthraflavinsäure mit der durch „alkalische Chlorierung" der Anthraflavinsäure erhältlichen identisch ist, bleibt trotz der gleichen Schmelzpunkte der Acetate und Benzoate noch zweifelhaft[11]).

Über die Einwirkung von Brom auf Alizarin und Chinizarin siehe noch Dimroth[12]).

Chlorierung von Erythroxyanthrachinon zu p-Chlorerythroxyanthrachinon in Suspension in verdünnter Essigsäure. 10 Teile Erythroxyanthrachinon werden in 500 Teilen 25%iger Essigsäure fein verteilt und der Suspension 8 Teile Natriumchlorat zugesetzt. Man erwärmt auf 80—100° und gibt unter lebhaftem Rühren 25 Teile 15%ige Salzsäure zu. Nach dem Erkalten wird das p-Chlorerythroxyanthrachinon abgesaugt und getrocknet und durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig oder Nitrobenzol gereinigt.

Chlorierung von Anthrarufin in Suspension in verdünnter Schwefelsäure zu p-Chlor- und p-Dichlor-anthrarufin. 10 Teile Anthrarufin werden in 1000 Teilen Wasser und 1500 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé suspendiert, auf 140° erhitzt und nach und nach unter Rühren eine Lösung von 10 Teilen Kaliumchlorat mit 50 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser gelöst zugegeben, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur auf etwa 140° erhalten bleibt. Das gebildete gelborange p-Monochloranthrarufin wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Anwendung von 20 Teilen Kaliumchlorat und 70 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser auf 10 Teile Anthrarufin führt in quantitativer Ausbeute zu dem orangegefärbten p-Dichloranthrarufin, welches sich in rauchender Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe löst.

Chlorierung von Anthraflavinsäure in wässerig-schwefelsaurer Suspension zu Dichloranthraflavinsäure. 5 Teile technisch reiner Anthraflavinsäure werden mit 400 Teilen Wasser fein angerieben, dazu 400 Teile Schwefelsäure von 60° Bé gegeben und unter Rühren erwärmt. Wenn die Temperatur 120° erreicht hat, läßt man unter fort-

---

[1]) H. Schrobsdorff, B. *36*, 2937 (1903).
[2]) H. Schrobsdorff, B. *36*, 2937 (1903).
[3]) H. Schrobsdorff, B. *36*, 2939 (1903). [4]) D. R. P. 131403 Elb.
[5]) D. R. P. 167743, 172300, 202770 Wed. [6]) D. R. P. 167743 Wed.
[7]) D. R. P. 189937 Wed. [8]) D. R. P. 189937 Wed.
[9]) D. R. P. 187685 Wed. [10]) D. R. P. 172300 Wed.
[11]) Vgl. D. R. P. 187685 Wed. — Die durch „saure Chlorierung" gewonnene Dichloranthraflavinsäure ist in den meisten Lösungsmitteln viel weniger löslich als die durch „alkalische Chlorierung" erhaltene.
[12]) O. Dimroth, E. Schultze und F. Heinze, B. *54*, 3035 (1921); C. *1922*, I, 338.

währendem Rühren und Erwärmen langsam — während 3—4 Stunden — eine Lösung von 30 Teilen Chlornatrium und 10 Teilen Kaliumchlorat in 200 Teilen Wasser zufließen, erhitzt dann noch 1 Stunde lang zum Sieden, läßt erkalten, gibt Natriumdisulfitlauge zu, um das überschüssige Halogen zu binden, und filtriert. Man erhält 27 bis 28 Teile reine Dichloranthraflavinsäure.

Unter anderen Bedingungen kann die Chlorierung der Oxyanthrachinone erheblich anders verlaufen. Chloriert man die Anthraflavinsäure statt in schwefelsaurer Suspension in Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung, suspendiert bei 110°, so erhält man an Stelle des Dichlorsubstitutionsproduktes ein Hexachloradditionsprodukt[1]), das erst beim Erhitzen mit Phenol oder Kresol in ein Trichlorsubstitutionsprodukt, mit Anilin erhitzt in ein Dichlorderivat übergeht, welches von dem in schwefelsaurer Suspension entstehenden verschieden ist[2]).

4-Chlor-1-oxy-anthrachinone und seine Derivate erhält man aus 1-Oxyanthrachinon und seinen Abkömmlingen durch Erwärmen mit Sulfurylchlorid in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren wie Jod[3]), ein Chlor-2-methylanthrachinon aus 2-Methylanthrachinon und Sulfurylchlorid und Jod oder Chlor und Jod[4]).

Auch Bromierungen von Oxyanthrachinonen in saurer wäßriger Suspension gelingen oft sehr leicht. So gibt 2-Oxyanthrachinon mit Brom in saurer wäßriger Suspension ein $\beta\beta$-Dibrom-2-Oxyanthrachinon[5]), Anthraflavinsäure in wäßriger Suspension und in der Kälte eine Tribromanthraflavinsäure[6]), Flavopurpurin in wäßriger schwefelsaurer Suspension in der Kälte ein Di- und Tribromflavopurpurin[7]). Auch Isopurpurin läßt sich so bromieren.

c) Darstellung aus Nitroanthrachinonen.

Durch Einwirkung von Chlor auf α-Nitroanthrachinone in geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmitteln — Wasser ist hierbei auszuschließen — werden α-Chloranthrachinone gewonnen, was vor einer analogen Verwendung der Aminoanthrachinone (s. unten) den Vorzug größerer Wirtschaftlichkeit hat. Bei Anwendung homologer α-Nitroanthrachinone kann gleichzeitig eine Chlorierung der Seitenkette erfolgen. So läßt sich 1-Chlor- aus 1-Nitroanthrachinon bei 160—165°, 1,5-Dichlor- aus 1,5-Dinitro-anthrachinon bei 190° und ω-Dichlormethyl-1-chloranthrachinon aus Nitromethylanthrachinon gewinnen[8]). Das Verfahren ist auf β-Nitro- bzw. β-α-Polynitroanthrachinone und deren Homologe ausgedehnt worden. Aus dem technischen Gemisch von 1,6- und 1,7-Dinitroanthrachinon gewinnt man so 1,6-Dichloranthrachinon[9]).

---

[1]) Ähnlich gelangt man durch Chlorieren von Anthracen bzw. 9,10-Dichloranthracen in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Jod zu Additionsprodukten. Dichloranthracen-hexa- und -octo-chlorid. D. R. P. 284790 Höchst; C. *1915*, II, 251; D. R. P. 289133 Höchst; C. *1916*, I, 193.

[2]) D. R. P. 179916 Wed.; vgl. D. R. P. 181659 Wed.

[3]) Ullmann, D. R. P. 282494; C. *1915*, I, 585

[4]) D. R. P. 293156 Agfa; C. *1916*, II, 289.

[5]) D. R. P. 175663 Wed. [6]) D. R. P. 175663 Wed.

[7]) D. R. P. 175663 Wed.

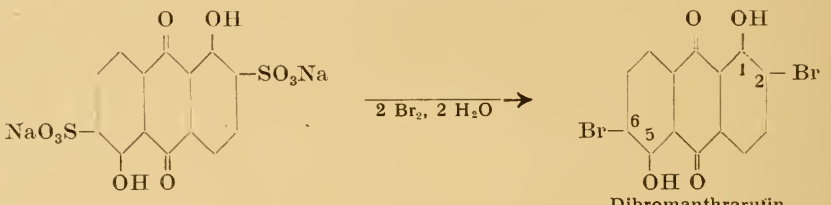
[8]) D. R. P. 252578 Bad.: C. *1912*, II, 1708.

[9]) D. R. P. 254450 Bad.: C. *1913*, I, 345.

d) Darstellung aus Anthrachinonsulfosäuren.

Manche Oxyanthrachinonsulfosäuren tauschen bei Gegenwart von Wasser leicht ihre Sulfosäuregruppen gegen Halogen, vor allem Brom, aus. So gibt die gewöhnliche Alizarinsulfosäure mit Chlor 3-Chlor, mit Brom 3-Brom-alizarin[1]), die Alizarindisulfosäure des Patents 56952 Dichloralizarin[2]) (1,2,3,6- und 1,2,3,7-Dichloralizarin), Chrysazindisulfosäure mit Brom Tetrabromchrysazin[3]), Anthrapurpurindisulfosäure ein Dibrom- und ein Dichlor-anthrapurpurin[4]), Anthrachrysondisulfosäure[5]) ein Dibromanthrachryson[6]). Letzteres fällt beim Versetzen der wäßrigen Disulfosäurelösung mit der berechneten Menge Brom sofort heraus. Ähnlich erhält man auch ein Tetrabromanthrachryson[7]).

Darstellung von Dibromanthrarufin aus Anthrarufin-disulfosäure. In eine kochende Lösung von 10 Teilen anthrarufindisulfosaurem Natron trägt man nach und nach 15 Teile Brom ein, worauf sich das Dibromanthrarufin als hellroter krystallinischer Niederschlag in sehr reiner Form abscheidet (1,5,2,6-Derivat[8])):



Dibromanthrarufin

Auch Anthrachinonsulfosäuren sowie halogenierte und nitrierte Anthrachinonsulfosäuren tauschen, bei Gegenwart von Wasser mit Chlor oder Brom behandelt, ihre Sulfosäuregruppen gegen Halogene aus. So gibt die mit Salzsäure versetzte Lösung von anthrachinon-α-sulfosaurem Kalium bei 100° mit Chlor α-Chloranthrachinon, das β-Derivat β-Chloranthrachinon, Brom liefert mit der wäßrigen Lösung der Salze bei 190° die entsprechenden Bromanthrachinone, 1,5-Disulfosäure mit Halogenen die 1,5-Dihalogenanthrachinone, 1,4-Dichloranthrachinon-α-sulfosäure gibt analog ein Trichloranthrachinon, 1,4-Dichloranthrachinon-β-sulfosäure ein Dichlor-β-bromanthrachinon, 1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure das 1-Chlor-5-nitroderivat. Ebenso verhalten sich die 1,6-, 1,7- und 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäuren[9]).

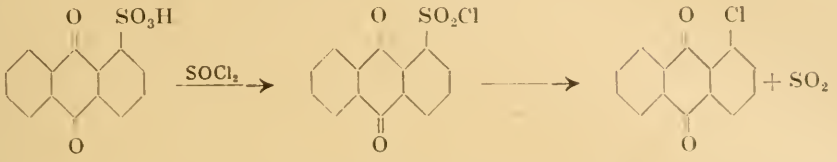
Ein anderes Verfahren läßt auf Anthracensulfosäuren in wäßriger Lösung Halogen oder halogenentwickelnde Mittel einwirken, wobei sowohl Oxydation zum Chinon wie Substitution der Sulfosäuregruppen durch Halogen stattfindet. So entsteht aus dem Natriumsalz der 1.8-Anthracendisulfosäure mit Salzsäure und Chlorat 1,8-Dichloranthrachinon, aus dem Natriumsalz der 2-Anthracensulfosäure 2-Chloranthrachinon, und ähnlich bilden sich das 2,6- und 2,7-Dichloranthrachinon[10]).

1-Chloranthrachinon läßt sich durch Erhitzen von 1-Anthrachinon-

---

[1]) D. R. P. 77179 Höchst. [2]) D. R. P. 78642 Höchst.
[3]) Schrobsdorff, B. *36*, 2942 (1903). [4]) D. R. P. 78642 Höchst.
[5]) D. R. P. 70803 Höchst. [6]) D. R. P. 78642, 99078 Höchst.
[7]) D. R. P. 155633 Höchst. [8]) D. R. P. 101806 Elb.
[9]) D. R. P. 214714 Bad.; D. R. P. 205195 Elb.; Zusatzpatente: D. R. P. 205913, 214150 Elb.; man vgl. Franz. Patent 384471.
[10]) D. R. P. 228876 Bad.; C. *1911*, I, 102.

sulfosäure oder ihren Salzen mit Thionylchlorid auf höhere Temperatur gewinnen. Es bildet sich intermediär das Sulfochlorid, das unter SO_2-Verlust in 1-Chloranthrachinon übergeht[1]).



1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure gibt so bei 170° 1,5- und 1,8-Dichloranthrachinon[2]).

Analog verhalten sich 1,5- und 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure.

Bei den β-Sulfosäuren gibt dies Verfahren unzulängliche Ausbeuten, weil hier die als Zwischenprodukte benötigten Sulfochloride zu langsam entstehen. Hier stellt man nach D. R. P. 266521 zuerst die fertigen Sulfochloride her und erhitzt diese dann mit Thionylchlorid auf höhere Temperatur[3]).

Das 1,5- und 1,8-Dibromanthrachinon erhält man durch Einwirkung von Brom auf die 1.5- und 1,8-Disulfosäuren[4]).

e) Darstellung aus Amino- und Aminooxy-anthrachinonen.

1. Aus Aminoanthrachinonen erhält man Halogenanthrachinone durch Diazotierung und Behandlung der Diazoverbindung mit Halogenwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupferhalogenür, z. B. aus α-Aminoanthrachinon das α-Chlor- und α-Bromanthrachinon[5]). aus 1,5-Diaminoanthrachinon das 1.5-Dichloranthrachinon[6]).

Darstellung von α-Chloranthrachinon aus α-Aminoanthrachinon. 20 Teile α-Aminoanthrachinon werden mit 200 Teilen Salzsäure von 15° Bé zu einer feinen Paste angerührt und mit 12,5 Teilen Nitrit diazotiert. Die fast momentan entstehende Diazoverbindung wird abgesaugt. Man rührt sie mit verdünnter Salzsäure an und läßt sie langsam in der Kälte zu einer Lösung von 7,5 Teilen Kupferchlorür in 300 Teilen Salzsäure von 18° Bé einlaufen. Unter starker Stickstoffentwicklung scheidet sich das α-Chloranthrachinon als rotgelbes Pulver ab. Dasselbe läßt sich durch Umkrystallisieren aus Toluol, in dem es leicht löslich ist, reinigen.

Darstellung von α-Bromanthrachinon aus α-Aminoanthrachinon. 20 Teile α-Aminoanthrachinon werden in 200 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und mit 12,5 Teilen Nitrit bei 10—20° diazotiert. Man setzt so viel Eis zu der schwefelsauren Lösung, daß sich das α-Diazoanthrachinon abzuscheiden beginnt. Diese Mischung läßt man unter Rühren zu einer Lösung von 7,5 kg Kupferbromür in 200 kg Bromwasserstoffsäure von 15° Bé zulaufen. α-Bromanthrachinon scheidet sich aus.

Darstellung von 1,5-Dichloranthrachinon aus 1,5-Diaminoanthrachinon. Ebenso entsteht aus 20 Teilen 1,5-Diaminoanthrachinon, 200 Teilen Salzsäure von 15° Bé mit 18 Teilen Nitrit mittels Kupferchlorür (10 Teile) und Salzsäure (300 Teile) 1,5-Dichloranthrachinon.

---

[1]) D. R. P. 267544 Höchst; C. *1914*, I. 89.
[2]) D. R. P. 271681 Höchst.; C. *1914*, I. 1317.
[3]) D. R. P. 281976 Höchst; C. *1915*, II. 293.
[4]) M. Battegay und J. Claudin, Bull. soc. ind. Mulhouse. *86*, 632 (1920); C. *1921*, I. 1020. [5]) D. R. P. 131538 Elb.
[6]) D. R. P. 131538 Elb.

2. Behandelt man gewisse Aminooxyanthrachinone, wie β-Aminoalizarin, β-Aminoanthrapurpurin, β-Aminoflavopurpurin in geeigneter Weise mit Brom, so wird die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt, außerdem Brom in den Kern eingeführt[1]). So läßt sich 1,2,3,4-Bromanthragallol leicht darstellen, wenn man 100 Teile einer 10%igen Aminoalizarinpaste in Wasser unter starkem Umrühren mit 10 Teilen Brom behandelt[2]). β-Aminoflavo- und β-Aminoanthra-purpurin liefern mit Brom Oxybromanthragallol.

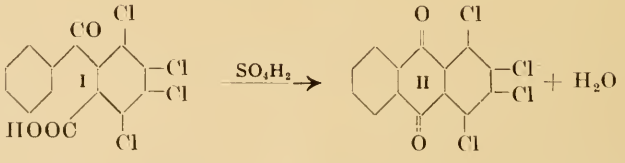
Einwirkung von Chlor auf α-Aminoanthrachinon in Eisessig führt zu stickstofffreien Polychlorderivaten[3]).

Über Einwirkung von Chlor auf sekundäre Alkylaminoanthrachinone vgl. man D. R. P. 164791 der Elberfelder Farbenfabriken.

3. Das 1,3-Dibromanthrachinon wird sowohl aus 1-Amino- wie aus 2-Aminoanthrachinon durch energische Bromierung und nachfolgende Entamidierung der entstandenen Bromderivate gewonnen. So diazotiert man z. B. das 2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon oder besser das 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon in Schwefelsäure mittels Natriumnitrits bei 20° und behandelt das Diazoniumsulfat in Alkohol mit Kupferoxydulpaste[4]). Zum 1,4-Dibromanthrachinon gelangt man durch Ersatz der Aminogruppen im 1,4-Diaminoanthrachinon mittels Brom, zum 2,3-Dibromchinon vom 2,3-Bromaminochinon durch die Sandmeyersche Reaktion, zum 2,7-Dibromchinon analog aus 2,7-Diaminoanthrachinon[5]).

f) Darstellung aus halogenierten o-Benzoylbenzoe- und Oxy-o-benzoyl-benzoesäuren.

Die innere Kondensation halogenierter Benzoylbenzoesäuren zu halogenierten Anthrachinonen erfolgt unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, am besten von konzentrierter Schwefelsäure, aber auch von Phosphorsäureanhydrid, Jodwasserstoff und rotem Phosphor usw. So liefert o-Chlorbenzoylbenzoesäure β-Chloranthrachinon[6]). o-Benzoyltetrachlorbenzoesäure 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (II)[7]):



1,2,4-Trichloranthrachinon entsteht analog aus Trichlorbenzoylbenzoesäure[8]). Ebenso läßt sich aus m-Oxy-p-halogenbenzoyl-o-benzoesäure (I)

[1]) D. R. P. 126015 Elb. [2]) D. R. P. 126015 Elb.

[3]) D. R. P. 137074 Bad.; vgl. a. D. R. P. 125904 Bad.

[4]) F. Ullmann und O. Eiser, B. *49*, 2154 (1916); C. *1916*, II. 731; M. Battegay und J. Claudin, Bull. soc. ind. Mulhouse *86*, 632 (1920); C. *1921*, I, 1020.

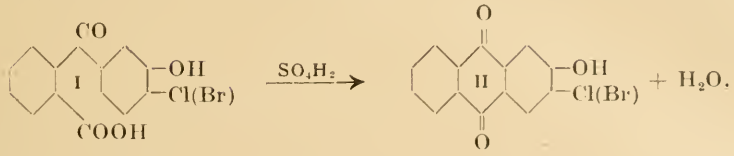
[5]) Battegay und Claudin, l. c. Nach diesen Autoren ist das aus 1-Amino-2-bromanthrachinon über die Diazoverbindung hergestellte 1,2-Dibromderivat vom Schmp. 223° mit dem von Graebe-Liebermann (A. Spl. *7*, 257) nicht identisch.

[6]) D. R. P. 75288 Höchst.

[7]) G. Kircher, B. *17*, 1167 (1884); A. *238*, 344 (1887).

[8]) Graebe und Rostowzew, B. *34*, 2113 (1901).

durch Erhitzen mit Schwefelsäure 2-Oxy-3-halogenanthrachinon darstellen (II)[1]),



2.4-Dibromxanthopurpurin aus Dibrom-dioxy-benzoyl-benzoesäure[2]).

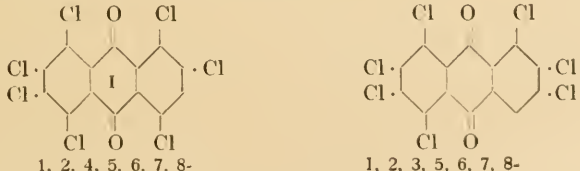
Darstellung von o-Chlorbenzoylbenzoesäure und β-Chloranthrachinon. 100 g Phthalsäureanhydrid werden in 1 kg Chlorbenzol gelöst, zur heißen Lösung wird Aluminiumchlorid in kleinen Portionen, solange Salzsäure entweicht (einige Stunden) zugefügt. Man gießt in Wasser, setzt das abgeschiedene Aluminiumsalz mit Soda um, filtriert und fällt aus dem Filtrat durch Schwefelsäure die Chlorbenzoylbenzoesäure aus. Von Phthalsäure kann sie durch Auskochen mit Wasser befreit werden und wird dann durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Toluol gereinigt. Zur Umwandlung in β-Chloranthrachinon erhitzt man die Säure einige Stunden lang mit 10 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé auf 100—160°. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, filtriert das ausgeschiedene β-Chloranthrachinon ab, wäscht mit Wasser, trocknet, löst in heißem Benzol und fällt mit Essigsäure.

g) Darstellung aus halogenierten Phthalsäuren.

a) Wie das phthalsaure Calcium in Anthrachinon (S. 559), so geht tetrachlorphthalsaures Calcium bei der Destillation in Perchloranthrachinon über[3]), gibt aber nur sehr geringe Ausbeute.

b) Weit wichtiger ist die bereits unter den Oxyanthrachinonen (S. 570) erwähnte Kernsynthese, die auf der Kondensation von gechlorten Phthalsäuren mit Hydrochinon beruht und zu gechlorten Chinizarinen, dem 5-Chlor- und dem 6,7-Dichlor-chinizarin, führt[4]). Entgegen der Angabe des D. R. P. 172105 hat sich auch die Tetrachlorphthalsäure mit Hydrochinon zu 1,2,3,4-Tetrachlorchinizarin kondensieren lassen[5]).

c) Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure mit 1,2,4-Trichlorbenzol und $AlCl_3$ auf 150° ergibt neben einer sodaunlöslichen Verbindung zwei Heptachlorbenzoylbenzoesäuren, die durch Erhitzen mit 20%igem Oleum auf 200° in 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon (I) übergeführt werden. Beim Kochen von 1,4,5,6-Tetrachloranthrachinon mit $SbCl_5$ entsteht ein anderes, das 1,2,3,5,6,7,8-Heptachlorchinon (II)[6]):



Heptachloranthrachinon

Es handelt sich hierbei offenbar um eine Synthese nach der Friedel-Craftsschen Methode.

---

[1]) D. R. P. 148110 Basler chem. Fabrik.
[2]) G. Heller, B. *28*, 312 (1895).
[3]) G. Kircher, B. *17*, 1170 (1884). [4]) D. R. P. 172105 Höchst.
[5]) H. Hövermann, B. *47*, 1210 (1914): C. *1914*, I, 1953.
[6]) A. Eckert und K. Steiner, M. *36*, 269 (1915): C. *1915*, II, 192.

16. Nitroanthrachinone.

Die Darstellung der beiden möglichen Mononitroderivate des Anthrachinons hat sich als nicht so einfach herausgestellt, wie man vermuten konnte. Bezüglich des 1-Nitroderivats finden sich in der Literatur verschiedene einander widerstreitende Angaben[1]), und erst eine Arbeit von Graebe und Blumenfeld[2]) hat hier Klarheit geschaffen.

Am besten stellt man das 1-Nitroderivat nach Liebermann[3]) her, indem man Anthrachinon mit sechs Teilen Vitriolöl und zwei Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,22 1 Stunde lang auf 100° erwärmt, oder nach Lauth[4]) durch Lösen von 200 g Anthrachinon in 1200 ccm Schwefelsäure (66° Bé) und Eintropfen von 69 ccm Salpetersäure (40° Bé) bei 50°. Das 2-Nitroderivat gewinnt man durch Diazotierung von 2-Amino-anthrachinon und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Kupfer-Natriumnitrit[5]), oder durch Diazotierung des 3-Nitro-2-aminoanthrachinons mit viel gasförmiger salpetriger Säure[6]). Der erste Weg ist der kürzeste, da das 3-Nitro-2-aminoderivat erst aus 2-Aminoanthrachinon dargestellt werden muß. Das 1-Nitro-anthrachinon läßt sich sehr gut durch Vakuumdestillation reinigen ($Kp._7$ 270—271°)[7]).

Versetzt man in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon mit etwas mehr als der einem Molekulargewicht entsprechenden Menge Salpetersäure, so hat sich nach längerem Stehen außer dem 1-Nitro- auch das 1,5-Dinitroanthrachinon gebildet. Die letztgenannte Verbindung entsteht bei Vermehrung der Salpetersäuremenge als Hauptprodukt und läßt sich ebenfalls aus dem 1-Nitroderivat durch weitere Nitrierung gewinnen.

Anders verläuft die Nitrierung beim Erhitzen des Anthrachinons mit Salpeterschwefelsäure[8]). Es entstehen dann außer etwas 1-Nitro- und 2,5-Dinitroderivat auch das 1,8-Dinitroanthrachinon und noch ein anderes Dinitrochinon, dessen Nitrogruppen wahrscheinlich die Stellungen 1 und 3 einnehmen. Dhar konnte bei einem ähnlichen Versuch nur 1,5- und 1,3-Dinitroanthrachinon identifizieren[9]) und beim Arbeiten mit einem großen Überschuß von Salpeter- und Schwefelsäure auf dem Wasserbade 1,2-, 1,3-, 2,6- und 1,5-Dinitroanthrachinon. Battegay und Claudin erhielten hierbei jedoch die homonukleären 1,2- und 1,3-Derivate nicht, vielmehr fanden sie im rohen Dinitrierungsprodukt 37% 1,5-, 37% 1,8-, 4,2%, 1,7-, 3,6% 1,6-, 6% 2,6- und 4% 2,7-Dinitroanthrachinon. Die Stellung der Nitrogruppen der erwähnten Verbindungen geht aus dem D. R. P. 77818 hervor, nach welchem das bei der genannten Nitrierungsmethode erhältliche Gemisch mit alkoholischer Natronlauge in Alkyläther des Anthrarufins und Chrysazins sowie eines isomeren (wahrscheinlich 1,3-) Dioxyanthrachinons

---

[1]) Man vgl. Böttger und Petersen, A. *160*, 145 (1871); A. *166*, 147 (1873); B. *6*, 16 (1873); Hugo R. v. Perger, B. *12*, 1566 (1879); Claus und Hertel, B. *14*, 977 (1881); Römer, B. *15*, 1787 (1882); Kaufler, B. *37*, 59 (1904).

[2]) Graebe und Blumenfeld, B. *30*, 1115 (1897).

[3]) Liebermann, B. *16*, 54 (1883). [4]) Lauth, C. r. *137*, 661 (1903).

[5]) Kaufler, B. *37*, 65 (1904). [6]) Scholl, B. *37*, 4427 (1904).

[7]) Ullmann, D. R. P. 281490; C. *1915*. I, 231.

[8]) Böttger, J. pr. [2], *2*, 130 (1870); Böttger und Petersen, A. *160*, 145 (1871); B. *4*, 226, 778 (1871); Schmidt, J. pr. [2], *9*, 261 (1874); D. R. P. 72685 Bad.; s. a. S. N. Dhar, Soc. *117*, 1001 (1920); C. *1920*, III, 799.

[9]) Dhar, l. c.

übergeht[1]). Dieses letztere entsteht aber ebenso wie das 1-Nitroderivat nur in geringer Menge. Nitriert man das Anthrachinon nach dem D. R. P. 167699[2]) in konzentrierter Schwefelsäure, so entstehen nebeneinander das 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- und 2,7- Dinitroanthrachinon (Fritzsches „Reaktiv")[3]). Dieses letztere entsteht auch aus Anthracen mit verdünnter Salpetersäure (15 g Anthracen, 500 ccm Salpetersäure von spez. Gew. 1,4 und 2500 ccm Wasser[4])).

Ein Tetranitroanthrachinon, die sogenannte Aloetinsäure, gewinnt man durch Nitrieren von Kapaloe mit acht Teilen konzentrierter Salpetersäure[5]), das Tetranitroanthrachryson aus Anthrachryson mit Nitriersäure.[6])

Die α-Nitroanthrachinone, ihre Oxy- und Sulfosäurederivate ersetzen beim Erhitzen mit neutralem wäßrigem Alkalisulfit ihre Nitrogruppen durch den Sulfosäurerest und bilden dabei meistens dieselben α-Sulfosäuren, die beim direkten Sulfieren von Anthrachinon oder Oxyanthrachinonen bei Gegenwart von Quecksilber gebildet werden[7]). Durch Erhitzen mit Alkalicarbonaten in indifferenten Lösungsmitteln lassen sie sich in Dianthrachinonoxyde $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot \langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ überführen, indem primär entstehendes Oxyanthrachinon mit unverändertem Nitrochinon unter Abspaltung von salpetriger Säure reagiert[8]). Die Verwendung der Nitroderivate zur Darstellung von Amino- und Oxyanthrachinonen ist an anderer Stelle besprochen.

17. Halogennitroanthrachinone.

Man erhält sie durch Nitrieren von Halogenanthrachinonen, so aus 1,5-Dichloranthrachinon das 1,5-Dichlor-4-nitro-, aus 1,8-Dichloranthrachinon das 1,8-Dichlor-4-nitroanthrachinon, aus 1,5-Dibrom- das 1,5-Dibrom-4-nitroanthrachinon[9]). Der umgekehrte Weg, Einwirkung von Chlor auf Nitroanthrachinone führt sehr oft, so namentlich bei den α-Nitroderivaten zum Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor, ist deshalb meistens nicht gangbar (vgl. S. 575, Darstellung von 1-Chlor- und 1,5-Dichlor- aus 1-Nitro- und 1,5-Dinitro-anthrachinon).

Durch Erhitzen von 1,5- und 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure mit Thionylchlorid auf 170° werden die Sulfosäuren in Sulfochloride, diese unter

[1]) Ein anderer Stellungsnachweis ergibt sich aus Angaben des D. R. P. 97688 Höchst. [2]) Höchster Farbwerke, C. *1906*, I, 1070.

[3]) Anderson, J. *1861*, 676; A. *122*, 302 (1862); Fritzsche, J. *1868*, 395, 403; Z. *5*, 114; J. pr. *106*, 279 (1868); Graebe und Liebermann, A. Suppl. *7*, 257 (1870); Schmidt, J. pr. [2], *9*, 263 (1874); siehe Nölting und Worthmann, B. *39*, 642 (1906). [4]) Fritzsche, Z. *1869*, 114.

[5]) Finckh, A. *134*, 236 (1865); Schunck, A. *39*, 1 (1841); Mulder, A. *72*, 186 (1849).

[6]) G. Heller und P. Lindner, B. *55*, 2674 (1922); C. *1922*, III, 1127; vgl. D. R. P. 73605 Höchst; C. *1894*, I, 1136.

[7]) D. R. P. 149801, 164292, 167169 Elb.; R. E. Schmidt, B. *37*, 66 (1904).

[8]) D. R. P. 283482 Agfa; C. *1915*, I, 1033.

[9]) D. R. P. 249721 Elb.; C. *1912*, II, 652.

SO_2-Verlust in 1,5- und 1,8-Chlornitroanthrachinone verwandelt (siehe S. 577 bei Halogenanthrachinonen[1])).

1-Chlor-5-nitroanthrachinon entsteht beim Hinzufügen einer Natriumchloratlösung zu einer siedenden Lösung von 5-nitroanthrachinon-1-sulfosaurem Kalium in verdünnter Salzsäure, das 1-Chlor-8-nitroderivat ähnlich aus der 8-Nitro-1-sulfosäure bzw. ihrem Ba-Salz[2]).

18. Aminoanthrachinone.

Für die Darstellung der Aminoanthrachinone kommen hauptsächlich vier verschiedene Wege in Betracht.

a) Reduktion der Nitro- zu Amidoverbindungen[3]). So gewinnt man das 1-Amidoanthrachinon aus dem 1-Nitroderivat mittels Zinnoxydulalkali[4]), auch mittels Traubenzucker und Alkali[5]). (Über Reduktion mit Sulfiten vgl. man die Literatur[6]), ebenso bezüglich der reduzierenden Wirkung aromatischer Mono- und Diäthylamine auf 1,5- oder 1,8-Dinitroanthrachinon[7]).)

Ähnlich wird 1,4-Diaminoanthrachinon gewonnen, indem man 1-Acetaminoanthrachinon nitriert, das Acetyl abspaltet und sodann reduziert[8]). Oder man verwandelt 1-Aminoanthrachinon durch zweitägiges Erhitzen mit Oxalsäure auf 150—160° in die entsprechende Oxaminsäure, nitriert diese und reduziert unter Abspaltung des Oxalsäurerests[9]).

1,2-Diaminoanthrachinon erhält man durch Nitrierung des 1-Anthrachinoncarbaminsäureesters, Hydrolyse und Reduktion[10]). (Das früher für 1,2-Diaminoanthrachinon gehaltene Alizarinamid[11]) hat sich als ein Produkt imidartiger Konstitution erwiesen[12]).) Wie ersichtlich, ist der in die Aminogruppe eingeführte Rest von wesentlichem Einfluß auf den Eintritt der Nitrogruppe und demgemäß auf die Stellung des Aminrestes.

Das 1,2-Diaminoanthrachinon wird auch aus 1-Halogen-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure durch Behandeln mit Ammoniak gewonnen. Es entsteht zunächst die 1,2-Diamino-3-sulfosäure, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren 1,2-Diaminoanthrachinon liefert[13]).

1,5-Dinitroanthrachinon läßt sich sowohl mit Zinnoxydulalkali[14]) wie mit elektrolytischem Wasserstoff zum 1,5-Diaminderivat reduzieren, gibt aber bei der Elektroreduktion nur geringe Ausbeute[15]).

---

[1]) D. R. P. 271681 Höchst; C. *1914*, I, 1317.

[2]) Ullmann und Kertész, B. *52*, 545 (1919); C. *1919*, I, 640.

[3]) Vgl. z. B. D. R. P. 72552, 73684 Höchst, 96364 Elb., 99611 Höchst, 119228 Elb., 126804, 127341, 145237 Höchst, 147851 Elb.

[4]) Römer, B. *15*, 1790 (1882).

[5]) Wacker, B. *35*, 3922 (1902); s. a. Ullmann und Fodor, A. *380*, 317 (1911); C. *1911*, I, 1635 (Darstellung durch Verseifung von 1-p-Toluol-sulfaminoanthrachinon).

[6]) Z. B. D. R. P. 96364, 100136, 103395 Elb., 126804, 135409 Höchst, 152013, 163647 Elb. [7]) D. R. P. 147851 Elb.

[8]) Siehe D. R. P. 125391 und 135561 Elb.

[9]) Nölting und Worthmann, B. *39*, 643 (1906).

[10]) D. R. P. 167410 Elb.

[11]) Siehe Liebermann und Troschke, B. *8*, 389 (1875); Liebermann, A. *183*, 205 (1876); v. Perger, J. pr. [2], *15*, 224 (1877); *18*, 116 (1878).

[12]) D. R. P. 167410 Elb. [13]) D. R. P. 231091 Höchst; C. *1911*, I, 602.

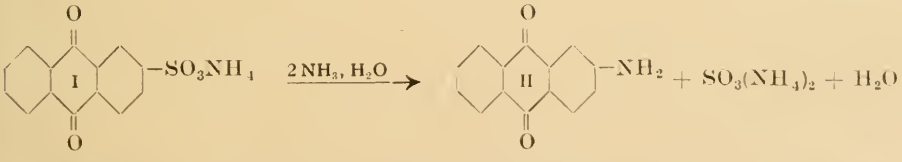
[14]) Römer, B. *16*, 366 (1883); vgl. Nölting und Worthmann, B. *39*, 638 (1906). [15]) Möller, Z. El. *7*, 797.

Zur Reduktion des 1,8-Dinitroderivats zum Diaminoanthrachinon ist Schwefelnatrium geeignet[1]). (Das von Möller[2]) durch Elektroreduktion gewonnene Produkt war wohl ebensowenig rein wie das von Böttger und Petersen[3]).) Das 2,7-Diaminoderivat entspricht Fritzsches „Reaktiv" (2,7-Dinitroanthrachinon aus Anthracen und verdünnter Salpetersäure), aus dem es durch Reduktion entsteht[4]). Auch über 1,3-Diaminoanthrachinon bestehen mehrere Angaben[5]); 2,3-Diaminoanthrachinon entsteht aus 3-Nitro-2-aminoanthrachinon mit Schwefelnatriumlösung[6]). Über 1,6- und 1,7-Diaminoanthrachinone siehe Literatur[7]).

Auch Polyaminoanthrachinone werden durch Reduktion mit Schwefelalkali gewonnen, so das 1,2,3-Triaminoanthrachinon durch Turbinieren von 1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinon mit Schwefelammoniumlösung bestimmter Zusammensetzung[8]), das 1,2,4-Triaminochinon bei zweistündigem Turbinieren des 2,4-Dinitro-1-aminoanthrachinons mit Ammonsulfid auf siedendem Wasserbad, ein 1,5,??-Tetraminoanthrachinon analog aus Dinitro-1,5-diaminochinon[9]). Ebenso wird durch Nitrierung von Diacetaminoanthrachinon, Abspaltung des Acetyls mittels Alkali und Reduktion mit Schwefelnatriumlösung ein Tetramidoanthrachinon erhalten[10]).

Die Reduktion der Nitrogruppe führt bei einem Halogennitroanthrachinon gelegentlich zu einer gleichzeitigen Resubstitution des Halogens. Reduziert man z. B. 1,4-Nitrobromanthrachinon, so gelangt man zum 1-Amino-anthrachinon, indem Brom sich abspaltet[11]).

b) Der zweite Weg besteht im Ersatz bestimmter Substituenten der Anthrachinonmolekel durch Aminogruppen. So erhält man das als Ausgangsmaterial für Indanthren und Flavanthren wichtige 2-Amidoanthrachinon (II) durch Erhitzen von zwei Gewichtsteilen anthrachinon-2-sulfosaurem Ammonium (I) mit 25 Volumteilen 25%igen Ammoniaks auf 140°[12]):



Wegnahme der bei der Reaktion entstehenden SO_2 durch Zusatz von Bariumchlorid oder Anwendung des Ba-Salzes der Sulfosäure erhöht die

[1]) Nölting und Worthmann, B. *39*, 638, 639 (1906).
[2]) Möller, Z. El. *7*, 797.
[3]) Böttger und Petersen, A. *160*, 148 (1871).
[4]) E. Schmidt, J. pr. [2], *9*, 266 (1874); Konstitution siehe bei Nölting und Worthmann, B. *39*, 642 (1906).
[5]) D. R. P. 146848 und 157685 Bad; M. Battegay und J. Claudin, C. *1922*, I, 748.
[6]) Scholl und Kačer, B. *37*, 4531 (1904).
[7]) M. Battegay und J. Claudin, C. *1922*, I, 748.
[8]) Scholl, B. *37*, 4427 (1904). Hier Darstellung des 1,3-Dinitro-2-aminoderivats beschrieben.
[9]) E. Terres, M. *41*, 603 (1921); C. *1921*, III, 640.
[10]) D. R. P. 126804 Höchst; siehe ferner D. R. P. 127780, 143804 Elb., 156803, 158076 Höchst.
[11]) M. Battegay und J. Claudin, C. *1921*, I, 1020.
[12]) v. Perger, B. *12*, 1567 (1879); vgl. a. Bourcart, B. *12*, 1418 (1879); Bl. [2]. *33*, 264 (1880).

Ausbeute wesentlich[1]). So wurden unter anderem 2,5- und 2,6-Diaminoanthrachinon aus 2,5- und 2,6-Disulfosäure gewonnen[2]).

Ebenso geht Anthrachinon-α-sulfosäure mit Ammoniak, Alkyl- oder Arylaminen in Amino- bzw. Alkylamino-anthrachinone über[3]), die 2,6-Anthrachinondisulfosäure durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak unter Druck in 2,6-Diaminoanthrachinon[4]), die 1,6-Nitroanthrachinondisulfosäure in 1,6-Diamino-anthrachinon, und ähnlich kann das 1,7-Diaminoderivat gewonnen werden[5]).

Sehr oft erhält man beim Erhitzen von Anthrachinonsulfosäuren mit Aminen die Aminoanthrachinone nur in schlechter Ausbeute, die jedoch fast quantitativ wird, wenn man dem Reaktionsgemisch ein Oxydationsmittel wie Braunstein, Kupferoxyd, Bichromat usw. zusetzt. So gewinnt man aus dem Natriumsalz der 2,6-Anthrachinondisulfosäure mit Ammoniak und Kupfersulfat das 2,6-Diaminoanthrachinon, aus der 2,7-Disulfosäure das 2,7-Diaminoderivat, aus der 2-Sulfosäure das 2-Aminoanthrachinon. Ebenso wurden 1-Amino-, 1-Methylamino- und 1-Phenylaminoanthrachinon gewonnen[6]).

Ein Ersatz von Sulfosäure- durch Aminogruppen unter gleichzeitiger Oxydation liegt vor bei einem von Mesohalogenanthracen-β-sulfosäuren ausgehenden Verfahren. So gewinnt man durch Erhitzen dieser in einfacher Weise aus Anthracen darstellbaren Körper mit Ammoniak und Braunstein auf 180—200° 2-Aminoanthrachinon (aus Mesodichloranthracen-2-sulfosäure). 2,6- und 2,7-Diaminoanthrachinon (aus mesodichloranthracen-2,6- und 2,7-disulfosaurem Natrium[7])).

Auch Hydroxyle, mit deren intermediärem Auftreten bei der eben erwähnten Umwandlung der Sulfosäuren wohl zu rechnen ist, können gegen Aminreste ausgetauscht werden[8]), und schließlich in gewissen Fällen Nitrogruppen und Halogene, sei es mit oder ohne Hilfe eines Katalysators (Kupfer). 2-Chlor- und 2,6-Dichlor-anthrachinon z. B. lassen sich durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak auf 200° mit oder ohne Kupfersulfatzusatz in zum Teil fast theoretischer Ausbeute in 2-Amino- bzw. 2,6-Diamino-anthrachinon überführen[9]). Im übrigen muß auf die reichhaltige Literatur verwiesen werden[10]).

Durch Reste aromatischer Amine lassen sich Hydroxyle von Oxyanthrachinonen ersetzen, wenn man die Oxyanthrachinone mit Arylaminen und einem Kondensationsmittel, Salz-

---

[1]) D. R. P. 267212 Höchst; C. *1913*, II, 2067.

[2]) D. R. P. 273810 Höchst; C. *1914*, I, 1903. [3]) D. R. P. 175024 Elb.

[4]) Kaufler und Imhoff, B. *37*, 4716 (1904); D. R. P. 135634 Elb.

[5]) M. Battegay und J. Claudin, C. *1921*, III, 408.

[6]) D. R. P. 256515 Bad.

[7]) D. R. P. 288996 Bad.; C. *1916*, I, 84.

[8]) Liebermann und Troschke, B. *8*, 379 (1875); Liebermann, A. *183*, 205 (1876); v. Perger, J. pr. [2], *15*, 224 (1877); *18*, 116 (1885); vgl. dagegen D. R. P. 167410 Elb. Man vgl. ferner D. R. P. 62019, 68112, 72204 Elb., 77721 Bad., 79680 Elb., 90720, 94125 Bad., 97637 Elb., 158150 Bad., 175024 Elb., 181722 Elb.

[9]) D. R. P. 295624 Bad.; C. *1917*, I, 295.

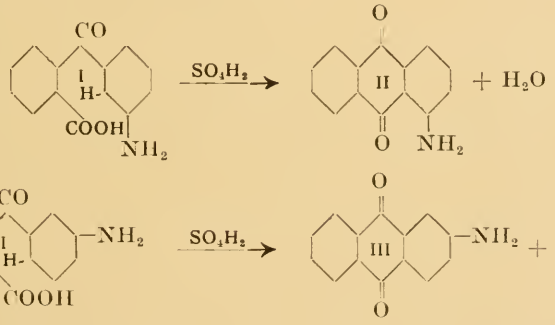
[10]) Z. B. Bourcart, B. *12*, 1419 (1879); Bl. [2], *33*, 264 (1880); v. Perger, B. *12*, 1566 (1879); R. E. Schmidt, B. *37*, 66 (1904); E. Laubé, B. *39*, 2245 (1906); *40*, 3562 (1907); D. R. P. 89090, 101805 Elb., 108420 Höchst, 125578, 125698, 127439, 135634, 141296, 148767, 175024 Elb., 185546 Höchst.

oder Borsäure, auf 160° oder auch ohne Kondensationsmittel auf 200° erhitzt[1]).

Sehr geeignet haben sich Aryl- oder Thioaryläther verschiedener Oxyanthrachinone und auch Oxyanthrachinonalkyläther (D. R. P. 205881 Elb.) zum Austausch des Substituenten gegen Ammoniak-, Mono- und Dialkylamin- sowie Arylaminreste erwiesen[2]). So gibt Erythroxyanthrachinonphenyläther mit Methylamin in Pyridinlösung α-Methylamino-, mit Anilin α-Anilino-anthrachinon[3]).

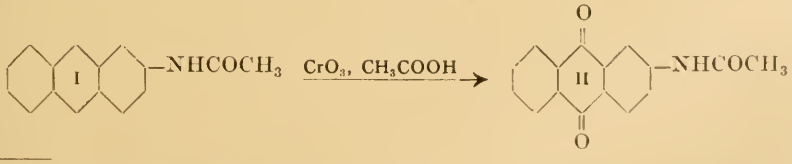
Bromanthrachinone sind verschiedentlich durch Erhitzen mit Toluolsulfamid und Verseifen der Produkte in Aminoanthrachinone verwandelt worden, so 1,3-Dibrom- in 1,3-Diaminoanthrachinon[4]).

c) Ziemlich oft anwendbar ist ein synthetisches Verfahren, das substituierte Benzoylbenzoesäuren mit Hilfe wasserentziehender Mittel in Aminoanthrachinone verwandelt. So liefert die Dimethyl- und Diäthyl-aminobenzoylbenzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure bei 175° Dimethyl- bzw. Diäthylaminoanthrachinon, die Äthylbenzylamidobenzoylbenzoesäure (D. R. P. 114197 der Soc. anonyme d. mat. col. et prod. chim. de St. Denis, Paris) Äthylbenzylamidoanthrachinon, die m-Amidobenzoylbenzoesäure (I) bei gleicher Behandlung α- und β-Aminoanthrachinon (II und III)[5]):



Eine ähnliche Kondensation erleiden substituierte Aminobenzylbenzoesäuren. Die Kondensationsprodukte ergeben oxydiert oder mit rauchender Schwefelsäure (von 30% Anhydridgehalt) behandelt ebenfalls substituierte Aminoanthrachinone[6]).

d) Mehr von theoretischer Bedeutung ist ein von Liebermann und Bollert[7]) benutztes Verfahren, um aus Acetylanthramin 2-Aminoanthrachinon zu gewinnen. Sie kochen zu diesem Zwecke Acetylanthramin (I) mit Chromsäure und Eisessig:



[1]) D. R. P. 86150, 86539, 166433 Elb. [2]) D. R. P. 165728 Elb.
[3]) Die angezogene Patentschrift enthält eine Reihe von Beispielen.
[4]) Battegay und Claudin, Bull. soc. ind. Mulhouse *87*, 71 (1921); C. *1921*, III, 408. [5]) D. R. P. 148110 Basler chem. Fabrik.
[6]) D. R. P. 112297, 112913, 111198 Soc. an. d. mat. col. et prod. chim. de St. Denis, Paris. [7]) Liebermann u. Bollert, A. *212*, 61 (1882); B. *15*, 229 (1882).

Das entstehende β-Acetaminoanthrachinon (II) geht bei der Verseifung in β-Aminoanthrachinon über.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß man überraschenderweise ein oder mehrere Alkyle in die Amingruppe der Aminoanthrachinone einführen kann, wenn man diese oder ihre Derivate mit Halogenbenzolen bei Gegenwart von Metallsalzen — zweckmäßig unter Zusatz eines halogenwasserstoffbindenden Mittels — behandelt[1]).

Über Azide, Anthranile und Azo-Verbindungen des Anthrachinons siehe Literatur[2]), ebenso über Anthrachinondiimidderivate[3]).

19. Halogenaminoanthrachinone.

Chlorierte Mono- und Di-aminoanthrachinone entstehen in einfacher und glatter Weise aus Mono- und Di-aminoanthrachinonen mit Sulfurylchlorid[4]). 2,6-Diaminoanthrachinon gibt Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon, 1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinon Tetrachlor-1,5- und Tetrachlor-1,8-diaminoanthrachinon.

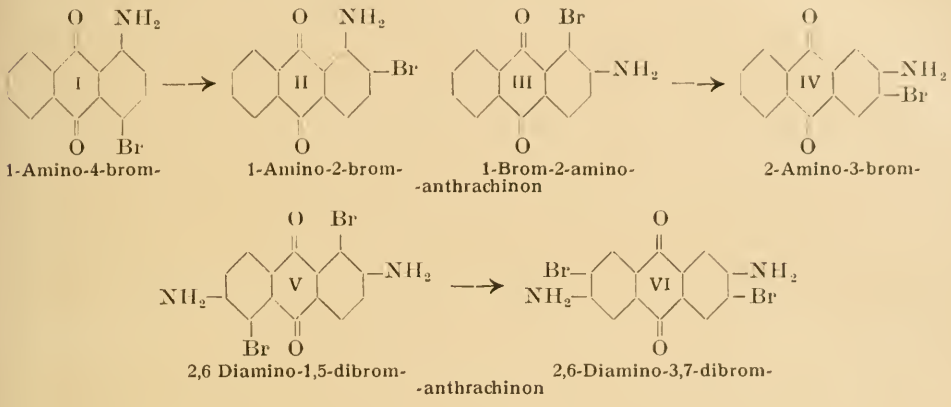
1-Chlor-2-aminoanthrachinon entsteht durch Hydrolyse von 1-Chlor-2-amino-anthrachinon-3-sulfosäure, die glatt durch Sulfieren von 2-Aminoanthrachinon zu gewinnen ist, beim Erhitzen mit Mineralsäuren als gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229°, während die analog zusammengesetzte 1-Brom-2-amino-3-sulfosäure unter Umlagerung nicht das 1-Brom-2-amino-, sondern das 3-Brom-2-amino-anthrachinon liefert[5]). Diese Wanderung des Broms läßt sich aber durch Anpassung und Abkürzung der Wärmezufuhr und Zusatz von Hg oder Hg-Verbindungen vermeiden[6]).

2-Aminoanthrachinon liefert bei der Chlorierung und Bromierung 1,3-Dichlor- bzw. Dibrom-2-aminoanthrachinon, während die Acetylverbindung mit Chlor das 1-Chlor-acetaminoanthrachinon und mit der berechneten Menge Brom entgegen den Angaben des D. R. P. 253683 das 3-Brom-2-aminoanthrachinonhydrobromid liefert[7]). Das α-Bromatom des 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinons ist besonders reaktiv[8]). Durch Bromieren zunächst bei gewöhnlicher, dann mäßig gesteigerter Temperatur läßt sich auch aus 2-Aminoanthrachinon das 3-Brom-, aus 2,7-Diaminoanthrachinon das 3,6-Dibrom-derivat erhalten[9]). Die Produkte enthalten mithin das Brom ausschließlich in β-Stellung.

1-Amino-4-brom-anthrachinon (I) kann durch Bromieren von 1-Amino-2-sulfosäure und Abspalten der Sulfosäuregruppe durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 170°, 1-Brom-2-aminoanthrachinon (III) analog aus der 2-Amino-3-sufosäure, 2,6-Diamino-1,5-dibrom-anthrachinon (V) ebenso aus der 2,6-Diamino-3,7-disulfosäure erhalten werden. Diese wie auch andere bromierte α- und β-Aminoanthrachinone mit unbesetzter β-o-Stellung zur

[1]) D. R. P. 175069 Elb.
[2]) L. Gattermann und H. Rolfes, A. *425*, 135 (1921); C. *1912*, I, 27.
[3]) L. P. G. Keffler, Soc. *119*, 1476 (1921); C. *1922*, I, 134.
[4]) D. R. P. 158951 Bad. [5]) D. R. P. 253683 Höchst; C. *1912*, II, 1996.
[6]) Vgl. D. R. P. 263395, 265727, 266563 Bad.; C. *1913*, II, 830, 1634, 1717.
[7]) W. Junghans, A. *399*, 316 (1913); C. *1913*, II, 1676; s. a. D. R. P. 273809 Junghans.
[8]) Vgl. Ullmann und Junghans, A. *399*, 330 (1913); C. *1913*, II, 1677; s. a. D. R. P. 261271. [9]) D. R. P. 261271 Bad.; C. *1913*, II, 194.

Aminogruppe erleiden beim Erhitzen für sich oder mit Schwefel- oder Phosphorsäure, Chlorzink usw. eine Umlagerung des Bromatoms in die β-o-Stellung. Dadurch kann das erstgenannte bei etwa 220° in 1-Amino-2-bromanthrachinon (II), das zu zweit erwähnte in 2-Amino-3-bromanthrachinon (IV), das letztgenannte in 2,6-Diamino-3,7-bromanthrachinon übergeführt werden (VI)[1]:



20. Amino-nitro-anthrachinone.

Die Aminonitroanthrachinone sind Ausgangsmaterial zur Darstellung von Polyamino-, Nitrooxy- usw. Anthrachinonen, und es kommen bei ihrer Darstellung verschiedene wichtige Umstände in Betracht.

a) Bei der direkten Nitrierung der Aminoanthrachinone muß die Aminogruppe geschützt werden, was durch Einführung verschiedener Reste in dieselbe erreicht werden kann. So läßt sich 1-Acetaminoanthrachinon glatt zum Acetamino-4-nitroderivat[2]), 1,5- und 1,8-Diacetaminoanthrachinon zu 4,8,1,5- und 4,5,1,8-Dinitrodiacetaminoanthrachinon nitrieren[3]).

Nitriert man statt der 1-Acetaminoverbindung das 1-Urethan des Anthrachinons, so entstehen neben dem 4-Nitroderivat sehr reichliche Mengen des 2-Nitroprodukts[4]). Diaminoanthrachinonurethan (1,8-Derivat) liefert das 2,4,5,7-Tetranitro-1,8-diaminoanthrachinonderivat[5]). Auch in anderen Fällen ist es von großem Einfluß auf den Eintritt der Nitrogruppe, welcher Rest mit der Aminogruppe des betreffenden Aminoanthrachinons verbunden ist. Während z. B. beim Nitrieren der Acetylverbindung oder der Oxaminsäure des 2-Aminoanthrachinons als Hauptprodukt 1-Nitroderivate entstehen, gibt das entsprechende Urethan nebeneinander 2-Amino-1-nitro- und 2-Amino-3-nitro-derivat[6]), die bei weiterer Nitrierung (mit einem Überschuß von Salpetersäure) in 1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinonderivat übergehen[7]).

---

[1]) D. R. P. 275299 Elb.; C. *1914*, II. 98.

[2]) D. R. P. 125391 Elb.; vgl. a. Nölting und Worthmann, B. *39*, 643 (1906) über 1-Amino-4-nitroanthrachinon.

[3]) D. R. P. 127780 Elb.; vgl. a. D. R. P. 126804, 127341 Höchst.

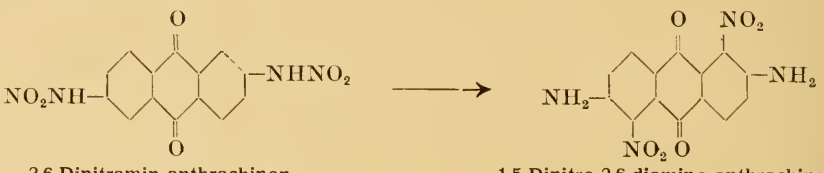
[4]) D. R. P. 167410 Elb. [5]) D. R. P. 171588 Elb.

[6]) D. R. P. 167410 Elb.; s. a. Ullmann und Medenwald, B. *46*. 1798 (1913): C. *1913*, II, 154. [7]) D. R. P. 171588 Elb.

Aus dem Urethan des 1,5-Diaminoanthrachinons erhält man durch Nitrieren und Verseifen das 1,5-Diamino-2,6-dinitro-[1]) und weiterhin das 2,4,6,8-Tetranitro-derivat[2]). Die Nitrogruppen sind also zunächst wieder in o-Stellung zu den Urethanresten eingetreten[3]).

Durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,50—1,52 vermag man die Aminoanthrachinone in Nitramine überzuführen, die dann direkt nitriert werden können. So entstehen nach Scholl[4]) beim Nitrieren von 2-Aminoanthrachinon ein Mononitro- und ein Dinitro-nitramino-anthrachinon. Durch mehrstündiges Turbinieren mit Phenol und Schwefelsäure wird die Nitramingruppe in die Aminogruppe verwandelt, wie denn Phenol und Schwefelsäure eines der geeignetsten Mittel ist, an Stickstoff gebundene Nitrogruppen durch Wasserstoff zu ersetzen und die entstehenden Amino-nitroverbindungen zu Polyaminoanthrachinonen zu reduzieren[5]).

Es lassen sich die Nitramine aber auch durch direkte Behandlung mit konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure in Aminonitroanthrachinone umwandeln, so das Anthrachinon-2-nitramin in 1-Nitro-2-aminoanthrachinon, das 1,5-Dinitramin in ein Gemisch von 1,5-Diamino-2,6-dinitro- und 1,5-Diamino-4,8-dinitro-anthrachinon, das 2,6-Dinitramin in 1,5-Dinitro-2,6-diamino-anthrachinon[6]):



2,6-Dinitramin-anthrachinon — 1,5-Dinitro-2,6-diamino-anthrachinon

Ein anderes Verfahren nitriert die Formaldehydverbindungen der Aminoanthrachinone oder diese selbst in Schwefelsäure bei Gegenwart von Trioxymethylen. So kann 1-Amino- in ein Gemisch von 1-Amino-2-nitro- und 1-Amino-4-nitro-anthrachinon, 1-Amino-4-chlor- in 1-Amino-2-nitro-4-chloranthrachinon übergeführt werden[7]).

Das 3-Nitro-2-aminoanthrachinon, das nach dem gewöhnlichen Verfahren nur verunreinigt mit 1-Nitro-2-aminoanthrachinon erhalten werden kann, gewinnt man durch Behandeln einer Lösung von 2-Aminochinon in konzentrierter Schwefelsäure (am besten Monohydrat) mit der berechneten Menge Nitrierungsmittel bei niedrigen Temperaturen[8]). Über 3-Nitro-1-aminoanthrachinon siehe Literatur[9]).

α-Alkylaminoanthrachinone werden durch Behandeln ihrer N-acylderivate mit nitrierenden Mitteln, z. B. mit einer Mischsäure von 27% NO_3H in einer Lösung von Schwefelsäuremonohydrat und nachfolgende Ver-

---

[1]) D. R. P. 167410 Elb. [2]) D. R. P. 171588 Elb.

[3]) Über Darstellung von Dioxaminoverbindungen der Diaminoanthrachinone siehe D. R. P. 158076 Höchst. [4]) R. Scholl, B. *37*, 4431 (1904).

[5]) Vgl. noch Scholl und Krieger, B. *37*, 4686 (1905); C. *1905*, I, 178; D. R. P. 220032; C. *1910*, I, 1308; D. R. P. 259432; C. *1913*, I, 1742. E. Terres, M. *41*, 603 (1921); C. *1921*, III, 640. (Siehe hier Darstellung verschiedener Nitramine der Anthrachinone.) [6]) D. R. P. 259432 Chem. Fabr. Griesheim-Elektron; C. *1913*, I, 1742.

[7]) D. R. P. 279866 Bad.; C. *1914*, II, 1252.

[8]) D. R. P. 290814 Griesheim-Elektron; C. *1916*, I, 646.

[9]) S. N. Dhar, Soc. *117*, 1001 (1920); C. *1920*, III, 799.

seifung der zuerst entstandenen nitrierten Acylverbindungen in 5-Nitro-1-alkylaminochinone übergeführt[1]).

Sekundäre und tertiäre Alkylderivate der Aminoanthrachinone lassen sich im Gegensatz zu den primären Aminoderivaten mit Salpetersäure verschiedenster Konzentration — auch in Eisessig gelöster oder mit Nitriersäure — leicht im Kern nitrieren. Die tertiären Verbindungen spalten dabei oft ein Alkyl ab und geben sekundäre Derivate[2]).

b) Auch die partielle Reduktion von Polynitroanthrachinonen stellt unter Umständen einen Weg vor, zu Aminonitroanthrachinonen zu gelangen. So gewinnt man das 1-Amino-5-nitroanthrachinon durch Erhitzen des 1,5-Dinitroderivats mit Dimethylanilin[3]). Beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in granatroten Prismen aus. Ganz analog erhält man aus dem 1,8-Dinitroderivat das 1-Amino-8-nitroanthrachinon[4]).

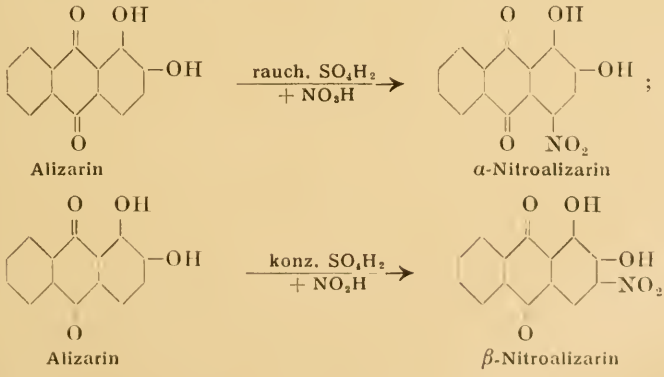
c) Eine andere Methode ersetzt in Halogennitroanthrachinonen das Halogen durch Erhitzen mit p-Toluolsulfamid, etwas Cu-acetat und Naturkupfer durch Erhitzen in Nitrobenzol usw. Das Reaktionsprodukt zerlegt man durch schwaches Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure. So wurde aus 1-Chlor-5-nitroanthrachinon das 5-Nitro-1-aminoanthrachinon gewonnen[5]).

21. Nitro-oxyanthrachinone.

Von den Methoden zur Darstellung der Nitrooxyanthrachinone seien hier nur die der direkten Nitrierung besprochen.

a) Erythroxyanthrachinon, mit etwa der vierfachen Menge Salpetersäure von 42° Bé erhitzt, liefert 2,4-Dinitro-1-oxyanthrachinon[6]).

b) Nitriert man Alizarin in rauchender Schwefelsäure mit Salpetersäure, so erhält man α-Nitroalizarin, während in konzentrierter Schwefelsäure fast nur β-Derivat gewonnen wird:



[1]) D. R. P. 292395 Höchst; C. *1916*, II, 41. [2]) D. R. P. 156759 Elb.

[3]) D. R. P. 147851 Elb.; vgl. D. R. P. 160169 Elb.

[4]) D. R. P. 147851 Elb.; vgl. a. D. R. P. 156803 Höchst.

[5]) Ullmann und Kertész, B. *52*, 545 (1919); C. *1919*, I, 640; vgl. Ullmann und van der Schalk, A. *388*, 199 (1912); C. *1912*, I, 1561.

[6]) D. R. P. 183332 Höchst.

c) Auch durch Nitrieren von Alizarinacetat, -benzoat und -arseniat gewinnt man die α-Verbindung[1]). Bei der Einwirkung der Salpetersäure oder salpetrigen Säure auf trocknes oder in Schwefelsäure, Eisessig, Nitrobenzol, Ligroin gelöstes bez. suspendiertes Alizarin entsteht wieder das β-Derivat. Über 3-Nitro-1-oxyanthrachinon siehe Literatur[2]).

d) β-Nitroverbindungen bilden sich auch bei der Nitrierung der Borsäureester der färbenden Oxyanthrachinone, wie Alizarin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin und Chinalizarin[3]), während die Borsäureester der nichtfärbenden fast ausschließlich α-(p)-Nitro- bez. -Dinitroderivate ergeben, so Erythroxyanthrachinon, Chrysazin, Anthrarufin[4]). Die Arylather der α-Oxyanthrachinone ergeben bei der Nitrierung ebenfalls glatt p-Nitroderivate[5]), und die Nitrierung verläuft wesentlich einheitlicher als die der betreffenden Oxyanthrachinone selbst[6]). So gibt Chrysazindiphenyläther glatt p-Dinitrochrysazin (nach Verseifung des Nitrierungsproduktes[7])). Durch Behandeln von Chinizarin in indifferenten Lösungsmitteln mit Salpetersäure läßt sich ein 2-Nitrochinizarin in granatroten Nadeln gewinnen[8]).

e) Durch Einwirkung nur eines Äquivalents Salpetersäure auf Chrysazindimethyläther während 24 Stunden in der Kälte kann man den Mononitroäther gewinnen, der leicht in Nitrochrysazin übergeführt werden kann[9]). Zum Abspalten der Methyle wird mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure (60° Bé) 3 Stunden lang auf 120—130° erhitzt.

22. Die Sulfosäuren

der Anthrachinone und Anthrachinonderivate lassen den Chinoncharakter stark in den Hintergrund treten und sind daher hier nicht behandelt. Eine ausführliche Zusammenstellung, 114 Vertreter dieser Klasse umfassend, von J. Goldberg und H. Friedmann, findet sich in der Zeitschrift „Die chemische Industrie" als Beilage der Hefte 15—21 (August bis November 1909). Vgl. auch Sulfosäuregruppe.

Als methodisch bemerkenswert sei erwähnt, daß die 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure außer durch Sulfieren von 2-Aminoanthrachinon mit Oleum (mit oder ohne Borsäure) durch den Backprozeß (am besten im Vakuum) aus 2-Aminoanthrachinonbisulfat gewonnen werden kann. (Das Bisulfat erhält man beim Eintrocknen von 2-Aminoanthrachinon mit etwas mehr als der theoretischen Menge verdünnter Schwefelsäure[10]).

23. Andere mehrkernige Chinone.

Allgemein anwendbare Methoden zur Darstellung der höheren mehrkernigen Chinone sind bis jetzt nicht vorhanden. Die Darstellung paßt sich vielmehr den jedesmal vorliegenden Verhältnissen an.

---

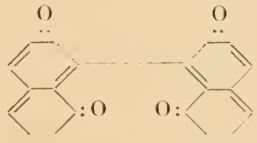
[1]) D. R. P. 66811, 70515, 74212 Höchst, 74598 Elb.
[2]) S. N. Dhar, Soc. *117*, 1001 (1920); C. *1920*, II, 799.
[3]) D. R. P. 74562 Elb.
[4]) D. R. P. 163042 Elb.
[5]) D. R. P. 170728 Elb.
[6]) D. R. P. 170728 Elb.
[7]) D. R. P. 170728 Elb.
[8]) D. R. P. 272299 Elb.; C. *1914*, I, 1388.
[9]) D. R. P. 193104 Höchst.
[10]) D. R. P. 277393 Griesheim-Elektron; C. *1914*, II, 598.

Acenaphthenchinon erhält man durch Oxydation von Acenaphthen in Eisessig mittels Chromsäure oder chromsauren Kalis[1]) oder auch mit salpetriger Säure[2]):

Acenaphten Acenaphtenchinon

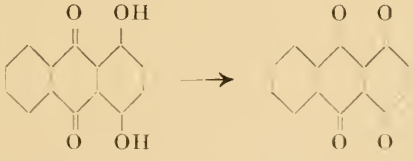
Die Ausbeute ist jedoch gering (ca. 15% des angewandten Acenaphthens) und wird am besten, wenn man die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur und in kurzer Zeit vor sich gehen läßt.

Dinaphtha-1,7,1′,7′-dichinon entsteht in etwa 5% Ausbeute aus 1,7-Dioxynaphthalin durch Oxydation mit frisch dargestelltem PbO_2 in Benzol (durch Einleiten von Chlor in eine alkalische Bleiacetatlösung dargestellt[3])):



Dinaphtha-1,7,1′,7′-dichinon

Ein 1,4,9,10-Anthradichinon (Chinizarinchinon) gewinnt man aus Chinizarin mit Bleisuperoxyd in Benzol nach der Willstätter-Kalbschen Methode[4]):



Chinizarin 1,4,9,10-Anthradichinon

Rein dargestellt wurde es erst von Dimroth und Schultze, die mit Bleisuperoxyd und Eisessig oder noch bequemer mit Bleitetraacetat[5]) bei Zimmertemperatur oxydierten[6]). Ähnlich läßt sich Alizarin zu 1,2,9,10-Anthradichinon oxydieren, das aber in reiner Form nicht zu gewinnen war[7]). Beide Dichinone gehen mit konzentrierter Schwefelsäure sofort in Purpurin über.

Eine Anzahl weiterer Anthra-dichinone und -trichinone wurden von

---

[1]) Graebe und Gfeller, B. *25*, 654 (1892); Graebe und Veillon, B. *20*, 659 (1887).

[2]) D. R. P. 228698 Kalle u. Co.; C. *1910*, II, 1842; A. Reißert, B. *44*, 1749 (1911); C. *1911*, II, 612. — Über Nitro- und Dinitro-acenaphthenchinone siehe F. Mayer und W. Kaufmann, B. *53*, 289 (1920); C. *1920*, I, 465.

[3]) G. T. Morgan und D. C. Vining, Soc. *119*, 1707 (1921); C. *1922*, I, 688.

[4]) R. Lesser, B. *47*, 2526 (1914); C. *1914*, II, 1154.

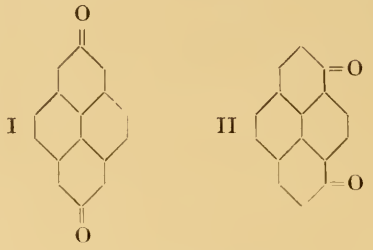
[5]) O. Dimroth, O. Friedemann und H. Kämmerer, B. *53*, 481 (1920); C. *1920*, I, 830. Hier findet sich auch die Darstellung von 3-Brom- und 2,3-Dibrom-chinizarinchinon.

[6]) O. Dimroth und E. Schultze, A. *411*, 345 (1916); C. *1916*, II, 138.

[7]) Dimroth und Schultze, l. c.

Dimroth und Hilcken dargestellt in sehr bemerkenswerten Untersuchungen, auf die hier nur hingewiesen werden kann[1]).

Aus Pyren gewinnt man mit Eisessig und Chromsäure das Pyrenchinon[2]), dem Struktur I oder II, mithin nicht der Charakter eines wahren Chinons zukommt[3]):

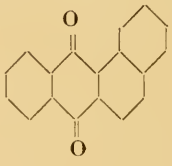


Pyrenchinon

Über Darstellung von Chrysochinon[4]) aus Chrysen siehe nähere Angaben (Vorschrift) II. Bd., S. 63 dieses Werkes, über 2,8- oder amphi-Chrysenchinon die Literatur[5]).

Ganz in derselben Weise entstehen unter dem Einflusse von Chromsäure in Eisessig aus Picen das Picenchinon[6]), aus Fluoranthen das Fluoranthenchinon. Über Retenchinon, das wahrscheinlich ein Phenanthrenchinonabkömmling ist (vgl. S. 556) und sein Verhalten siehe z. B. Heiduschka[7]).

Über Benzanthrachinone der Formel



siehe Scholl[8]), über Anthrachinonxanthone, Anthrachinonthioxanthone und Anthrachinonacridone Ullmann[9]), über Oxynaphthacenchinon aus α-Naphthol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid und die analoge Kondensation von 1- und 2-Oxy-anthrachinon, 2,7-Dioxynaphthalin usw. D. R. P. 298345 Elb. (C. *1917*, II, 256); über

---

[1]) O. Dimroth und V. Hilcken, B. *54*, 3050 (1921); C. *1922*, I, 341.

[2]) Graebe, B. *3*, 742 (1870); A. *158*, 285 (1871).

[3]) Über die Struktur vgl. man Bamberger und Philip, A. *240*, 160 (1887) und Liebermann und Witt, B. *20*, 2444 (1887).

[4]) Liebermann, B. *3*, 152 (1870); A. *158*, 309 (1871); s. a. E. Schmidt, J. pr. *9*, 284 (1874); Graebe, B. *7*, 784 (1874); Liebermann und Witt, B. *20*, 2442 (1887); Japp und Streathfield, Soc. *41*, 157; B. *15*, R. 1451 (1882).

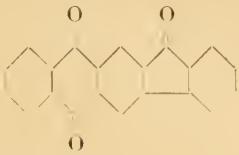
[5]) E. Beschke, A. *384*, 173 (1911); C. *1911*, II, 1454.

[6]) Bamberger und Chattaway, B. *26*, 1751 (1893); A. *284*, 52 (1894).

[7]) Heiduschka und Grimm, C. *1912*, I, 727; Heiduschka und Khudadad, C. *1913*, II, 2043.

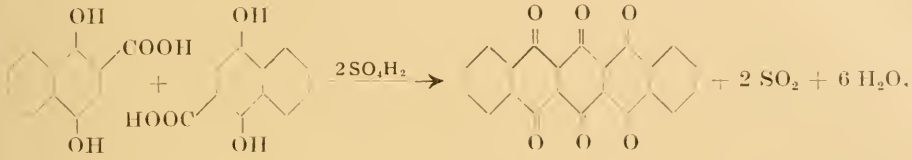
[8]) Z. B. L. Scholl und Tritsch, M. *32*, 997 (1912); C. *1912*, I, 492; R. Scholl und Neuberger, M. *33*, 507 (1912); C. *1912*, II, 509. Methylbenzanthrachinone: Scholl und Neuberger, M. *33*, 507 (1912); C. *1912*, II, 509; Scholl, Seer und Zinke, M. *41*, 583 (1921); C. *1921*, III, 641.

[9]) Ullmann und Mitarbeiter, A. *380*, 336; *381*, 1; B. *44*, 3125; C. *1911*, I, 1635; II, 26, 1863; B. *45*, 2259 (1912); C. *1912*, II, 829.

Anthrachinon-2,1-fluorenon  Schaarschmidt[1]:

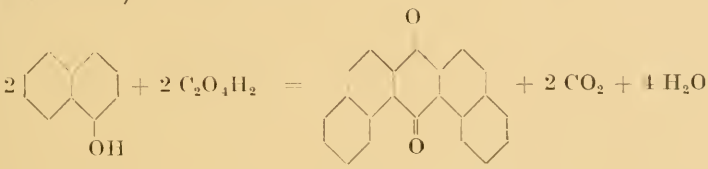
über 3,4-Phenanthrachinon Barger[2]).

Ein vielkerniges Chinon, das Dinaphthanthratrichinon, entsteht durch Kernsynthese, beim Erhitzen von Hydronaphthochinoncarbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure[3]):



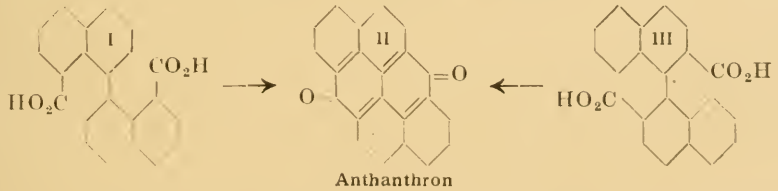
Dinaphthanthratrichinon

ein Dinaphthanthrachinon bei Erhitzen von α-Naphthol mit Oxal- und Schwefelsäure[4]):



Dinaphthanthrachinon

Ein Anthanthron genanntes sechskerniges Chinon (Formel II) wird aus 1,1'-Binaphthyl-8,8- (Formel I) und 2,2- (Formel III) dicarbonsäure durch Schwefel-, oder Chlorsulfonsäure, $AlCl_3$ usw. erhalten[5]):



Anthanthron

Ein Dioxy-naphthanthra-dichinon bildet sich beim Erhitzen von Hydronaphthochinonnatrium mit Kohlensäure im Druckkessel[6]).

Kernsynthetisch kann wiederum das Acenaphthanthrachinon erhalten werden, indem man o-Acenaphthoylbenzoesäure mit Phosphorpentachlorid erhitzt (200°)[7]). (Konzentrierte Schwefelsäure sowie Phosphorpentoxyd erwiesen sich unbrauchbar.)

---

[1]) Schaarschmidt und Herzenberg, B. *51*, 1230 (1918); C. *1918*. II, 727; vgl. a. Schaarschmidt, B. *50*, 294 (1917); C. *1917*. I, 646.

[2]) G. Barger, Soc. *113*, 218 (1918); C. *1919*, I, 537.

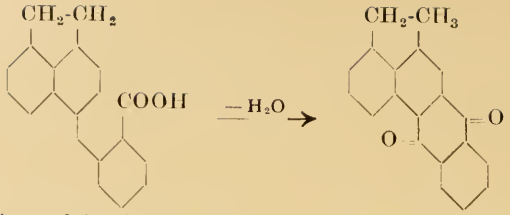
[3]) Russig, J. pr. [2], *62*, 48 (1900).

[4]) Grabowski, B. *4*, 661, 725 (1871); Hönig, M. *1*, 251 (1880).

[5]) L. Kalb, B. *47*, 1724 (1914); C. *1914*. II, 402; s. a. D. R. P. 278424 Bad.; C. *1914*. II, 1014.

[6]) Russig, J. pr. [2], *62*, 45 (1900).

[7]) Graebe und Perutz, A. *327*, 102 (1903).



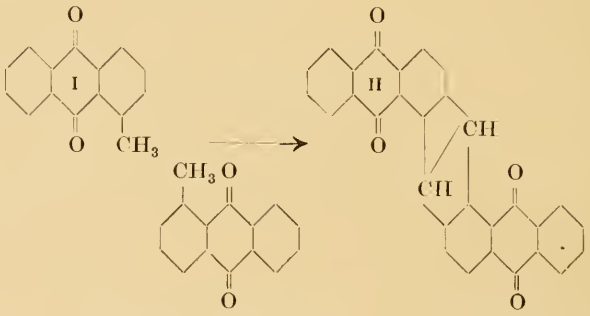
Acenaphthoylbenzoesäure — Acenaphthanthrachinon

Über Cörulignon siehe II. Bd. S. 95, über Alizarinblauchinon II. Bd. S. 66 dieses Werkes, über 2,2'-Dianthrachinonyl aus Diphenylphthaloylsäure

Diphenylphthaloylsäure — 2,2-Dianthrachinonyl

und mehrkernige Anthrachinonderivate die Literatur[1]).

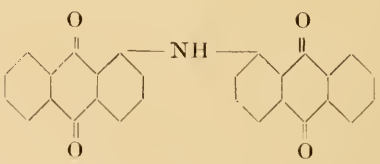
Durch Kondensation von 1-Methylanthrachinon (I) mit Alkali wird das Anthraflavon G (II) erhalten[2]):



1-Methylanthrachinon — Anthraflavon G

Nicht besprochen werden hier Verbindungen wie Violanthren oder Pyranthron, da sie ebensowenig wie das schon erwähnte Pyrenchinon den Charakter von Chinonen besitzen, der die Anwesenheit von zwei Carbonylen in einem Kern verlangt, während es sich andernfalls höchstens um Diketone oder sogenannte „Zweikernchinone" handeln kann, die unten besprochen sind.

Über Anthrimide der Formel



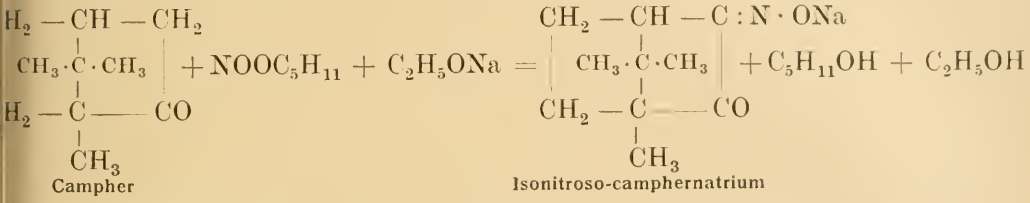
[1]) R. Scholl und Neovius, B. *44*, 1075 (1911); C. *1911*, I, 1846; R. Scholl, D. R. P. 274783, 274784; C. *1914*, II, 96; vgl. a. Scholl und Seer, C. *1911*, I, 1848.

[2]) D. R. P. 199756; C. *1908*, II, 460; siehe Bohn, B. *43*, 1001 (1910); C. *1910*, I, 1996; E. Hepp, R. Uhlenhuth und Fr. Römer, B. *46*, 709 (1913); C. *1913*, I, 1345; F. Ullmann und L. Klingenberg, B. *46*, 712 (1913); C. *1913*, II, 1346.

siehe Literatur[1]), ebenso über Pyranthridon[2]), sowie über 10,10′— Bisaceanthrachinon[3]).

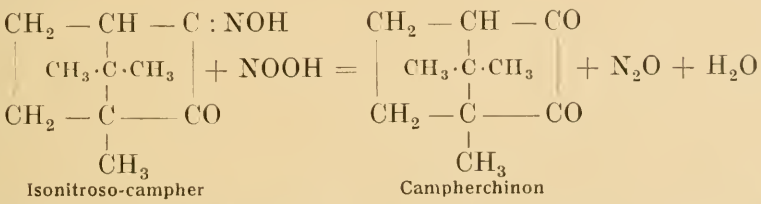
24. Campherchinon.

Als besondere Methode stellt sich die Bereitung des — vom Chinontypus übrigens stark abweichenden — Campherchinons nach Claisen[4]) dar. Man geht vom Campher aus, den man mittels Natriumäthylats oder bequemer und besser mit Natrium und Isoamylnitrit in Isonitrosocampher bez. dessen Natriumderivat verwandelt:



Campher — Isonitroso-camphernatrium

Der Isonitrosocampher geht mit salpetriger Säure in das Campherchinon über:



Isonitroso-campher — Campherchinon

Darstellung von Isonitrosocampher. Je 102 g Campher (auch größere Mengen können bei sorgfältiger Kühlung auf einmal verarbeitet werden) werden in einem geräumigen Rundkolben in 500 ccm trocknen Äthers gelöst und 15,2 g drahtförmiges Natrium zugegeben. Zu dem gut mit Eiswasser gekühlten Kolbeninhalt fügt man zunächst eine kleine Quantität des Amylnitrits, dessen anzuwendende Gesamtmenge 78 g beträgt. Sofort färbt sich die Lösung gelb, ein leichtes Aufschäumen findet statt, und wenn so die Reaktion eingeleitet ist, kann die weitere Menge des Amylnitrits in größeren Portionen zugesetzt werden, nur muß andauernd sorgfältig gekühlt und nach jedesmaligem Zufügen des Nitrits tüchtig umgeschüttelt werden. Nach 15—20 Minuten ist die Reaktion beendigt: die Mischung, in welcher sich ein Teil des entstandenen Natriumnitrosocamphers fest abgeschieden hat, wird noch einige Stunden stehen gelassen, dann mit Eiswasser versetzt, worin sich das Natriumsalz mit rotgelber Farbe auflöst. Nachdem man die getrennte wäßrige Lösung zur Entfernung von Campher und Borneol noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt und schließlich den gelösten Äther durch einen Luftstrom verjagt hat, versetzt man sie so lange mit verdünnter Essigsäure, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt ungefähr 40% vom Gewicht des angewandten Camphers. Der krystallinische, gewöhnlich etwas ins Gelbliche gefärbte Niederschlag wird abgesaugt und durch Umkrystallisieren gereinigt, bis er den Schmelzpunkt 152—154° zeigt. Am besten löst man in der Siedehitze in Ligroin (Sdp. 70—100°), zweckmäßig unter Zusatz von etwas Benzol, oder in verdünntem Methylalkohol.

[1]) A. Eckert und K. Stimer, M. *35*, 1129 (1914); C. *1915*, I, 202.

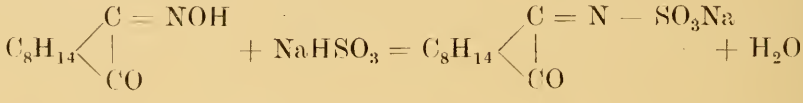
[2]) R. Scholl, D. R. P. 307399; C. *1918*, II, 495.

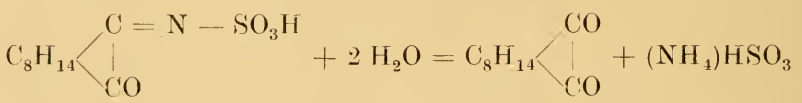
[3]) O. Liebermann, M. Kardos und G. Mühle, B. *48*, 1648 (1915); C. *1915*, II, 1140 (10,10′-Bisaceanthrachinon aus Bianthryl und Oxalylchlorid).

[4]) L. Claisen und O. Manasse, B. *22*, 530 (1889); A. *274*, 73, 84 (1893); vgl. u. a. Angeli, G. *24*, II, 321 (1894); Lapworth, Soc. *69*, 322 (1896); Manasse und Samuel, B. *31*, 3259 (1898); Bredt, Rochussen und Monheim, A., *314*, 388 (1900); Lapworth und Chapman, Soc. *79*, 380 (1901).

Darstellung von Campherchinon aus Isonitroso-campher. Je 9 g Isonitroso-campher, in 15 ccm Eisessig gelöst, werden ganz allmählich mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit in dem doppelten Gewichte Wasser versetzt. Bei dem Zusatze der ersten Tropfen nimmt die Flüssigkeit eine braunrote Färbung an. Operiert man vorsichtig und verteilt durch Umschwenken des Kolbens das Nitrit gleichmäßig, so verschwindet letzteres, ohne sich durch das Auftreten salpetriger Dämpfe bemerkbar zu machen. Nach kurzer Zeit beginnt sich die Lösung zu erwärmen, die dunkelbraunrote Färbung geht in eine gelbgrüne über, und die bis dahin mäßige Gasentwicklung wird ziemlich lebhaft: einer zu starken Erhitzung muß durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in Wasser vorgebeugt werden. Nach einiger Zeit mäßigt sich die Reaktion und kann durch kurzes Erhitzen über freier Flamme zu Ende geführt werden. Wenn keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist, kühlt man ab und versetzt mit viel Wasser, worauf das Chinon sich als ein goldgelber krystallinischer Niederschlag abscheidet. Man erhält leicht Ausbeuten von 50% und mehr der berechneten.

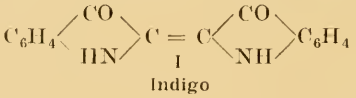
Mit weniger guter Ausbeute erhält man das Chinon durch Behandlung von Isonitrosocampher mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung[1]) oder durch Oxydation von Camphocarbonsäure[2]). Die Spaltung mit Bisulfit verläuft in folgender Weise:



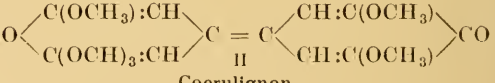


25. Zweikernchinone.

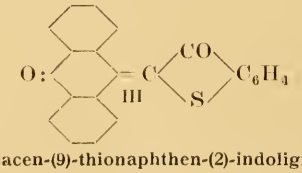
Es werden darunter Verbindungen verstanden, deren Chinoncarbonyle, obzwar auf verschiedene Kerne verteilt, doch einen ähnlichen chemischen Zusammenhang und ähnliche Reaktionen zeigen wie in den gewöhnlichen Chinonen und die sich dadurch deutlich von mehrkernigen Diketonen abheben. Man kann sie nach Friedlaender[3]) unterscheiden in Indigoide (I) mit zwei zur Verknüpfungsstelle der beiden Kerne orthoständigen Carbonylen, Lignone (II) mit zwei paraständigen und Indolignone (III) mit einem ortho- und einem para-ständigen Carbonyl, wobei auch heterocyclische Systeme mit berücksichtigt werden:



Indigo



Coerulignon



Anthracen-(9)-thionaphthen-(2)-indolignon

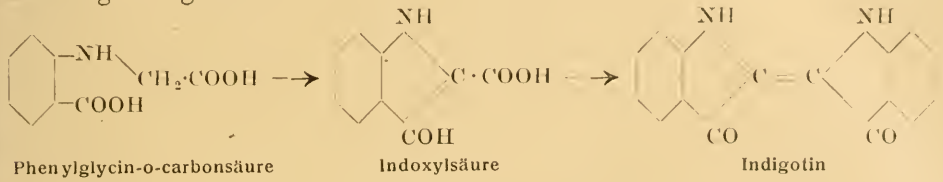
Eine Reihe wichtiger Farbstoffe sind Zweikernchinone namentlich der Indigoidgruppe, so der Indigo selbst. (Über dessen Darstellung aus Indol siehe Band II, S. 91.)

[1]) Claisen, A. *274*, 84 (1889); man vgl. v. Pechmanns Arbeiten über die Spaltung von Isonitrosoketonen mit Bisulfitlösung. B. *20*, 2539, 2904, 3163 (1887) usw.

[2]) Aschan, B. *27*, 1446 (1894).

[3]) P. Friedlaender, B. *41*, 774 (1908); *42*, 1058 (1909).

Zur Darstellung von Indigblau oder Indigotin sind eine ganze Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden. Die technisch wichtigsten bedienen sich hierzu des Phenylglycins bzw. der Phenylglycin-o-carbonsäure, die durch Erwärmen bzw. Verschmelzen mit Condensationsmitteln wie Ätzalkalien, Alkaliamiden oder Gemischen dieser miteinander zunächst in Indoxyl bzw. in Indoxylcarbonsäure übergeführt werden, aus denen man durch Oxydation das Indigblau gewinnt.



Phenylglycin-o-carbonsäure Indoxylsäure Indigotin

Phenylglycin Indoxyl

Darstellung von Phenylglycin, $C_6H_5NHCH_2COOH$.[1]). *4 g Ätznatron werden in 60 ccm Wasser und 9,3 g Chloressigsäure gelöst und mit 9,5 g Anilin am Rückflußkühler gekocht. In wenigen Minuten entsteht eine klare hellgelbe Lösung, die beim Abkühlen zu einem schwach gelb gefärbten Brei von Phenylglycin erstarrt. Die eisgekühlte Masse wird abgesaugt und vorsichtig mit eiskaltem Wasser gewaschen. Statt der berechneten Menge von 15,4 erhält man rund 13 g Phenylglycin, entsprechend 84,3% der Theorie. Schmelzpunkt 126—127°.*

Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure, $C_6H_3(COOH)NHCH_2COOH$.[2]). *Am bequemsten wird sie als saures Kaliumsalz*[3]) *dargestellt, indem man 13,7 g techn. Anthranilsäure mit 11,2 g Ätzkali und 9,5 g Chloressigsäure in ca. 300 ccm Wasser kocht. Das in Wasser sehr schwer lösliche saure Kaliumsalz beginnt sich auszuscheiden, sobald die Flüssigkeit siedet. Man kocht 5 Minuten, läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser. So erhält man reichlich 15 g saures Kaliumsalz entsprechend 65% der Theorie.*

Die freie Säure[4]) *gewinnt man durch zweistündiges Kochen von 6,8 Teilen Anthranilsäure, 4,7 Teilen Chloressigsäure und 50 Teilen Wasser. Man läßt erkalten und einige Stunden stehen. Die abgeschiedene körnig krystallinische Säure wird abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. So erhält man sie als gelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 198° (unter Zersetzung).*

Darstellung von Indigoblau, Indigotin, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C = C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$, **aus Phenylglycin.** 13,7 Teile trockenes Phenylglycin werden mit 24 Teilen gepulvertem Ätznatron und 6 Teilen gemahlenem Natriumamid innig gemengt und zum Schmelzen erhitzt, wobei viel Ammoniak entweicht, das dem Zutritt der Luft in günstiger Weise entgegenwirkt. Wenn die Ammoniakentwicklung beendet und die Schmelze rein gelb geworden ist, läßt man erkalten, löst in Wasser und leitet Luft durch die Lösung bis zur vollkommenen Oxydation und Abscheidung des Farbstoffes.

Auch andere Mischungen von Ätznatron und Natriumamid führen zum Ziel. Das für sich allein sehr heftig einwirkende Natriumamid läßt sich durch andere Alkaliamide, auch unter Zusatz von Natrium und durch Mischungen von Ätznatron mit Ca-, Sr- oder Ba-Oxyd ersetzen[5]) bzw. verdünnen.

Darstellung vom Indoxylsäure und Indigotin aus Phenylglycin-o-carbonsäure[6]). 10 Teile vollständig trockenes, neutrales phenylglycin-o-carbonsaures Natrium werden

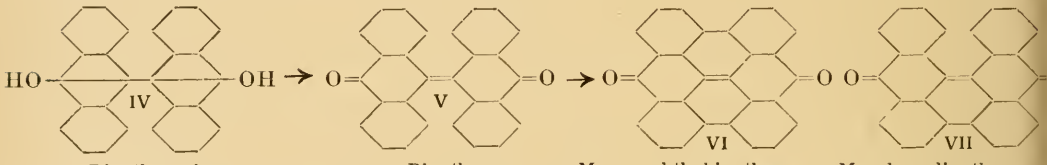
[1]) J. Houben, B. *46*, 3988 (1913). [2]) Mauthner u. Suida, M. *9*, 727 (1888).
[3]) D. R. P. 127178 Bad. Frdl. VI, 538. [4]) D. R. P. 56273; Frdl. III, 281.
[5]) Vgl. D. R. P. 137955; C. *1903*, I, 110; D. R. P. 111749; C. *1903*, I, 1323.
[6]) D. R. P. 85071; Bad. Frdl. IV, 1032.

mit 20 Teilen gepulvertem, möglichst wasserfreiem Ätznatron innig verrieben und das erhaltene feine Pulver in einer indifferenten Atmosphäre (Stickstoff, Leuchtgas) im Ölbad auf möglichst gleichmäßige Temperatur von 235—265° erhitzt. Da die Masse nicht zum Schmelzen kommt, so hängt die Zeitdauer der Reaktion von der Dicke der Schicht ab. Die Reaktion ist beendet, wenn die erkaltete Masse ein durch und durch homogenes citronengelbes Aussehen zeigt: findet sich dagegen im Innern noch ein weißlicher Kern, so muß weiter erhitzt werden. Die Masse besteht aus dem Natrium-

salz der Indoxylsäure, C_6H_4, die als weißlicher Niederschlag durch

Eintragen von je 50 Teilen Schmelze in eine Mischung von 400 Teilen Eis mit 150 Teilen Schwefelsäure von 20° Bé gewonnen werden kann. Zur Darstellung von Indigoblau löst man die Schmelze in Wasser und leitet Luft bis zur vollständigen Oxydation durch die Lösung. Der Farbstoff scheidet sich als blaue Flocken und Pulver aus. Er löst sich in Anilin mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit roter Farbe, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und sublimiert in kupferroten metallisch glänzenden prismatischen Kryställchen.

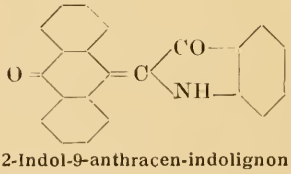
Zur Lignongruppe gehören z. B. das Bianthron (V) und Mesonaphthobianthron (VI) sowie das Mesobenzdianthron oder Helianthron (VII)[1],



Dianthranol — Bianthron — Mesonaphthobianthron — Mesobenzdianthron

von denen das zuerst genannte durch gelinde Oxydation von Dianthranol (IV), das zweite durch Belichten einer Eisessig-Bianthronlösung entsteht[2].

Zur Indolignongruppe zählt außer dem bereits genannten (Formel III) z. B. das 2-Indol-9-anthracen-indolignon:



2-Indol-9-anthracen-indolignon

Darstellung von 2-Indol-9-anthracen-indolignon. Eine aus 7 g Isatin in Benzol mit Phosphorpentachlorid hergestellte Isatinchloridlösung wird in eine Lösung von 10,5 g Anthranol in 200 ccm Benzol eingegossen und auf 65° erwärmt, wobei die Farbstoffbildung rasch vor sich geht. Zur Beseitigung der Mineralsäure wird sofort einige Male mit Wasser geschüttelt, worauf sich beim Erkalten ein Teil des Farbstoffes krystallisiert abscheidet, während der Rest durch Konzentrieren der Mutterlauge gewonnen werden kann. Zur völligen Reinigung wird mit heißem Wasser gewaschen und schließlich aus Solventnaphtha umkrystallisiert. Man erhält dunkel bräunlichrote, unter dem Mikroskop rubinrot durchsichtig erscheinende Kryställchen, die ziemlich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze löslich sind, schwer löslich in Äther und Ligroin.

---

[1]) S. z. B. R. Scholl, M. *34*, 973 (1913); C. *1913*, II, 1051; B. *52*, 1829 (1919); C. *1920*, I, 12. Vgl. II. Bd. S. 228.

[2]) H. Meyer, R. Bondy und A. Eckert, M. *33*, 1447 (1913); C. *1913*, I, 1028; vgl. H. Meyer, M. *30*, 165 (1909); C. *1909*, I, 1403; A. Eckert und A. Hofmann, M. *36*, 497 (1915); C. *1915*, II, 469. Über Darstellung des Dianthranols aus Anthrachinon siehe Bd. II S. 227.

Darstellung von 2-Thionaphthen-9-anthracen-indolignon. 3 g Dibromoxythionaphthen und 2 g Anthranol werden in möglichst wenig Acetylentetrachlorid gelöst und etwas über 100° erhitzt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung färbt sich die Lösung orangerot und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei braunroter Nadeln, die mit Alkohol und Äther gewaschen und aus etwa 70 ccm heißem Benzol umkrystallisiert werden. So erhält man glänzende, bräunlich rote Nadeln, die bei 219° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht mit ziegelroter Farbe löslich sind.

B. Erkennungs- und Bestimmungsmethoden.

I. Allgemeines.

1. *Wie die meisten Ketone, so sind auch die Chinone, besonders die nicht hydroxylierten, sehr empfindlich gegen Alkalien*[1]), *dagegen beständig gegen Säuren, selbst gegen kalte starke Salpetersäure*)[2]). (In der Wärme wird Chinon von Salpetersäure in Oxalsäure und Kohlensäure, daneben vielleicht in Dinitrophenole[3]) verwandelt.) Alkylamidochinone zeigen Säuren gegenüber basische Eigenschaften, nicht aber die Anilidochinone, deren Anile hingegen wieder schwach basisch sind.

2. *Besonders leicht lassen sich die meisten Chinone reduzieren*, so durch nascierenden Wasserstoff verschiedenster Darstellung, Jodwasserstoff, alkoholisches Schwefelammonium, Zinkstaub und Eisessig usw. Intermediär entstehen dabei Chinhydrone von oft charakteristischer Farbe. (Vgl. II. Bd., S. 221.) Substituenten schützen das benachbarte Carbonyl nicht selten vor dem Angriff des Reduktionsmittels. So vermag je eine Methylgruppe in Nachbarschaft zu den Carbonylen des Anthrachinonkerns diese gegen alkalische Reduktionsmittel völlig indifferent zu machen[4]). Beim 4,8-Dinitro- und 2,4,6,8-Tetranitro-1,3,5,7-tetramethylanthrachinon ist dadurch sogar die Reduzierbarkeit der Nitrogruppen erschwert[5]).

3. *Chinon geht sehr leicht beim Erwärmen mit Natriumacetatlösung in Chinhydron und Hydrochinon über*[6]). Unlösliche Chinone lassen sich nicht selten in Suspension reduzieren. So geht in Eisessig suspendiertes 1,2-Anthrachinon bei der Behandlung mit Zinkstaub in 1,2-Anthrahydrochinon über[7]). Über Reduktion mittels Hydroxylamin und Hydrazinen vgl. man unten.

4. *In alkalischer Lösung absorbiert Chinon Luftsauerstoff und bildet Tannomelansäure.* Auch β-Naphthochinon nimmt in alkalischer Lösung Sauerstoff auf. *Manche Chinone der Benzolreihe entwickeln aber auch selbst oxydierende Eigenschaften.* Unter Umständen vermag sogar ein Chinon ein anderes zu erzeugen. Vermischt man die lauwarmen, wäßrigen Lösungen von Thymohydrochinon und Chinon, so scheidet sich unter Bildung von Hydrochinon augenblicklich Thymochinon aus[8]). Auch Tri- und Tetrachlorhydrochinon sowie Phenanthrenchinon werden von Benzochinon zu den entsprechenden Chinonen oxydiert[9]), ja selbst Amidothymol zu Thymo-

[1]) Kehrmann, J. pr. *40*, 257 (1889); B. *22*, R. 744 (1889).
[2]) Liebermann, B. *10*, 2179 (1877); Nietzki, A. *215*, 137 (1882).
[3]) Sestini, G. *32*, I. 322 (1902).
[4]) Seer und Ehrenzweig, M. *33*, 33; C. *1912*, I. 1118.
[5]) Seer, M. *33*, 535 (1912); C. *1912*, II. 512.
[6]) Hesse, A. *220*, 367 (1883). [7]) Lagodzinski, B. *36*, 4020 (1903).
[8]) Biltris, Bull. acad. roy. B. [3], *35*, 44—67; C. *1898*, I, 887.
[9]) Valeur, A. ch. [7], *21*, 552 (1900).

chinon[1]). Das sonst als Oxydationsmittel manchmal gebrauchte Chloranil verwandelt dagegen Amidothymol in einen roten Farbstoff[2]). Chloranil, Tolu- und Thymochinon oxydieren Amidophenole, wahrscheinlich alle mit m- oder p-ständiger Aminogruppe[3]), indem sie selbst in Hydrochinone übergehen. Chloranil kann zur Oxydation von Leukobasen zu Farbstoffen dienen[4]). (Vgl. auch II. Bd., S. 55.) Auch Aminosäuren lassen sich mit Benzo- und Tolu-chinon, desgleichen mit Alloxan und mit Isatin oxydieren[5]).

Im Licht oxydiert das Chinon sogar Weingeist, Isopropylalkohol und Ameisensäure, indem es sich in Hydrochinon verwandelt. Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit und Glukose oxydiert es unter Übergang in Chinhydron[6]).

5. *Nach Astre[7]) besitzt das Chinon zwei durch Kalium vertretbare Wasserstoffatome.* Die bei einer Substitution frei werdenden Wasserstoffatome müßten aber wohl eine teilweise Reduktion des Chinons zum Hydrochinon zur Folge haben, das seinerseits durch die beiden Hydroxyle die Chinon-Kaliumverbindung wieder zersetzen würde, so daß deren Bestandsfähigkeit unwahrscheinlich ist.

6. *Das Phenanthrenchinon vermag ein Nitrat zu bilden[8]), während das 3-Nitroderivat diese Eigenschaft einbüßt[9]).* Über die basischen Eigenschaften des Phenanthrenchinons siehe Literatur[10]).

7. *Die mehrkernigen Chinone sind im allgemeinen weniger reaktiv und empfindlich als die einkernigen[6]).* Von den Chinonen der Benzolreihe ist als sehr wenig reaktiv das Diisoamylchinon zu erwähnen, das von Alkalien, Chlorkalk, Anilin, Phenylhydrazin, Bromwasserstoff in Chloroform, Hydroxylamin bei 180°, kochendem Essigsäureanhydrid und Phenylcyanat nicht angegriffen wird, auch auf keine Weise ein Chinhydron liefert[11]).

8. Als einzige fluorescierende Verbindung der p-Benzochinonreihe kennt man das Dicyan-dioxy-benzochinon[12]).

II. Farbenreaktionen.

1. *Fast alle Chinone sind gefärbt,* o-chinoide stets intensiver als die entsprechenden p-chinoiden (Meisenheimer und Patzig). Folgende Zusammenstellung[13]) gibt einige Beispiele:

	o	p
Chinone	rot	gelb
Salze der Dioxime	rot	gelb
Salze der Nitrophenole	rot	gelb
Salze der Dihydro-dinitrobenzole	tiefblauviolett	gelbbraunrot

[1]) Zincke u. Hebebrand, A. *226*, 74 (1884). [2]) Sutkowski, B. *19*, 2316 (1886).
[3]) Zincke u. Hebebrand, A. *226*, 61 (1884). [4]) D. R. P. 11412 Höchst.
[5]) W. Traube, B. *44*, 3145 (1911). [6]) Ciamician u. Silber, Rnd. [5], *10*, I, 93.
[7]) Astre, C. r. *121*, 559 (1895). [8]) Kehrmann u. Matthisson, B. *35*, 345 (1902).
[9]) J. Schmidt und A. Kämpf, B. *35*, 3119 (1902).
[10]) J. Knox und H. R. Will, Soc. *115*, 850 (1919); C. *1920*, I, 218.
[11]) Koenigs und Mai, B. *25*, 2653 (1902).
[12]) M. M. Richter, B. *44*, 3469 (1911). Über Fluorescenz- bzw. Lumineszenzverhältnisse bei den Chinonen vgl. man H. Kauffmann, B. *33*, 1736 (1900); *40*, 843 (1907). [13]) Meisenheimer und Patzig, B. *39*, 2526 (1906).

2. *In vielen Fällen geben die Chinone mit konzentrierter Schwefelsäure charakteristische Färbungen.* Das gewöhnliche Chinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rein gelb, gibt aber bald braunvioletten Niederschlag. α-Naphthochinon löst sich ebenfalls gelb, die Lösung wird aber in einem Tage grün. β-Naphthochinon löst sich mit grünlicher Farbe. Beim Erhitzen tritt Farbumschlag ein und Bildung grünblau bis braun färbender Farbstoffe[1]). Methoxychinon löst sich tiefblau, Oxythymochinon purpurrot, p-Dianilinochinon fuchsinrot, Dichlordiaminochinon violettrot (durch Zusatz von wenig Wasser blau, dann weinrot werdend), p-Dichlordianilinochinon blauviolett, 3,6-Dichlor-2-anilinochinon tiefindigoblau, 3,5-Dichlor-2-anilino-chinon blauviolett, Naphthazarin fuchsinrot usw. β-Phenylnaphthochinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelkirschroter Farbe[2]). Für 1,2-Diaminoanthrachinon ist wie für die zugehörige Sulfosäure die blaue Farbe der Lösung in 80%igem Oleum, die auch bei Zusatz von Schwefelsäure auffälligerweise bestehen bleibt, charakteristisch[3]), für Benzanthrone die Fluoreszenz ihrer schwefelsauren Lösungen.

3. *Andere charakteristische Färbungen entstehen mit Alkalien.* So färbt sich Toluchinon mit Alkali braun, Tetrabrom-o-chinon, Brom- und Tribrom-p-chinon grün. Die Lösungen der beiden letzten werden bald schwarzbraun. Nitrochinon löst sich in Alkalien braunviolett, Chloranilsäure intensiv violett (in Wasser violettrot), Oxythymochinon purpurfarben, α-Naphthochinon rötlichbraun, Juglon purpurrot. Naphthazarin und Isonaphthazarin lösen sich kornblumenblau in Natronlauge. β-Phenylnaphthochinon löst sich in verdünnter Natronlauge mit blutroter, in alkoholischem Kali mit grüner, beim Erwärmen in Rot übergehender Farbe[4]).

4. Bromanilsäure *löst sich in Wasser und in Alkohol* purpurrot, *in Äther* gelb. Das p-Benzochinon bläut *Guajacharzlösung* und ebenso *angesäuerte Jodkalilösung.* Auf der letztgenannten Erscheinung beruht ein unten angegebenes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Chinons.

5. Manchmal sind die *Chinhydrone zur Charakterisierung der zugehörigen Chinone gut geeignet.* Chinon liefert ein grünes, Toluchinon ein stahlblaues Chinhydron usw.

6. *Haben die Chinone Farbstoffcharakter,* wie das Naphthazarin und viele Anthrachinonderivate, *so lassen sie sich naturgemäß durch Ausfärben von Zeugen charakterisieren.* Nach der Liebermann-Kostaneckischen Regel[5]) haben von den ausschließlich hydroxylierten Anthrachinonen nur diejenigen wirkliche Färbeeigenschaften, die wenigstens zwei Hydroxyle in Orthostellung zueinander enthalten, und zwar ist die 1,2-Stellung (Alizarinstellung) im wesentlichen Bedingung. So färben z. B. Alizarin, Anthragallol, Purpurin (1,2-Dioxy-, 1,2,3- und 1,2,4-Trioxy-anthrachinon), nicht aber

[1]) D. R. P. 113336.

[2]) E. Bamberger und F. Chattaway, B. *26*, 1749 (1893).

[3]) D. R. P. 231091 Höchst; C. *1911*, I, 602.

[4]) Zincke und Breuer, A. *226*, 28 (1884); *296*, 29 (1897); vgl. Stoermer und Kippe, B. *36*, 4011 (1903). Über Färbungen stickstoffhaltiger Chinonderivate mit Alkalien, Schwefelsäure usw. siehe noch G. Heller, A. *418*, 259 (1919); C. *1919*, II, 819.

[5]) Liebermann und Kostanecki, B. *18*, 2145 (1885); A. *240*, 246 (1887); siehe Liebermann, B. *34*, 1562 (1901); *35*, 1490 (1902); Buntrock, B. *34*, 2344 (1901).

Purpuroxanthin, Anthrarufin, Anthraflavinsäure (1,3-, 1,5- und 2,6-Dioxyanthrachinon). Über Farbänderung beim Übergang von Salzen in die holo- und merichinoide Form siehe Literatur[1]).

7. *Reaktion auf Chinon*[2]). Eine wäßrige Chinonlösung färbt sich mit 1—2 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Hydrocörulignon sofort gelbrot und scheidet unter Entfärbung stahlblau schillernde Nadeln von Cörulignon ab. (Nachweis von 5 mg Chinon in 1 l Wasser.)

8. *Reaktion auf Phenanthrenchinon*[3]). Man versetzt 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig mit 1 ccm rohem thiotolenhaltigem Toluol und tröpfelt unter Abkühlen und Schütteln 4 ccm Vitriolöl hinzu. Nach einigen Minuten gießt man etwas der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt mit Äther. Der Äther färbt sich intensiv rotviolett.

9. *Reaktion auf Anthrachinon nach Liebermann.* Man löst die Substanz in 1—2 Tropfen Natronlauge, setzt etwas Wasser und Zinkstaub zu und kocht. Es tritt intensive Rotfärbung ein.

Reaktion auf Anthrachinon nach Claus[4]). Man gibt zu der Substanz etwas Natriumamalgam und wasser- sowie alkoholfreien Äther, schüttelt um und gibt einige Tropfen Wasser zu. Es entsteht Rotfärbung, die beim Schütteln infolge Luftzutritts verschwindet. Übergießt man das Gemenge von Anthrachinon und Amalgam mit absolutem Alkohol, so tritt grüne Färbung ein, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet.

10. *Für o-Chinone kommt eine Farbenreaktion von Bamberger*[5]) *in Betracht, die allerdings auch für 1,2-Diketone gilt.* Man löst eine Spur der Substanz in Alkohol und fügt zur heißen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, wobei man den Zutritt der Luft möglichst verhindert. Es tritt eine dunkelrote, bei konzentrierten Lösungen fast schwarze Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet. So geben z. B. Phenanthren-, Reten-, Dibromreten-, Chrysen-chinon, aber auch z. B. Dibenzil die Reaktion. Ein negatives Resultat ist nicht immer als Beweis gegen das Vorhandensein zweier Carbonyle in o-Stellung anzusehen. Denn die untersuchte Substanz wird unter Umständen durch die Einwirkung des alkoholischen Alkalis unter Trennung der Carbonyle zersetzt.

11. *Fuchsinschweflige Säure wird durch Chinon nicht gefärbt*[6]).

12. Einzelne Chinone sind empfindlich gegen Belichtung, z. B. das β-Phenylnaphthochinon in alkoholischer Lösung gegen Sonnenlicht. Es geht unter Erhöhung seines Schmelzpunktes um über 100° in äußerst schwerlösliche gelbe Krystalle über[7]), die nach Zincke aus einem Gemenge zweier Polymerisationsprodukte bestehen.

III. Einzelne Reaktionen der Chinone.

Die in doppelter Konjugation mit den Carbonylen stehenden beiden Äthylenbindungen des Chinons verleihen ihm eine ausgeprägte Additions-

[1]) Z. B. J. Piccard, B. *46*, 1843 (1913); C. *1913*, II, 358 u. 360; Madelung, B. *44*, 1674; C. *1911*, II, 205. [2]) Liebermann, B. *10*, 1615 (1877).

[3]) Laubenheimer, B. *8*, 224 (1875); Victor Meyer, B. *16*, 1624 (1883).

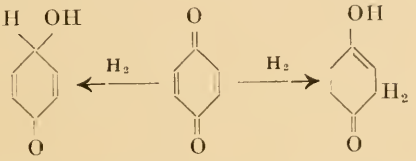
[4]) Claus, B. *10*, 927 (1877). [5]) Bamberger, B. *17*, 455 (1884); B. *18*, 865 (1885).

[6]) J. G. Schmidt, B. *14*, 1851 (1881).

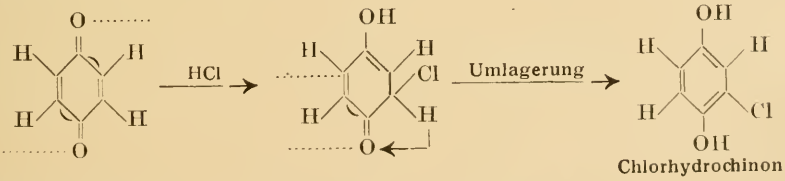
[7]) Th. Zincke, A. *226*, 23 (1884); *240*, 137 (1887); vgl. E. Bamberger und F. Chattaway, B. *26*, 1749 (1893).

fähigkeit gegenüber einer großen Anzahl von Verbindungen. Über chinoide Addition als Mechanismus der Farbstoffbildung siehe Literatur[1]).

1. *Verhalten der Chinone bei der Reduktion mit Wasserstoff.* Dabei entstehen Hydrochinone. Bamberger[2]) nimmt an, daß die beiden eintretenden Wasserstoffatome nicht unmittelbar an die beiden Sauerstoffatome, vielmehr zunächst an die Endpunkte eines Systems konjugierter Doppelbindungen addiert werden oder nur ein Carbonyl absättigen, wodurch alicyclische Systeme entstehen, die sich in echte Benzolabkömmlinge umlagern:



2. *Verhalten der Chinone gegen Chlor- und Bromwasserstoff.* Chinone werden trotz ihrer relativ großen Beständigkeit gegen Säuren leicht von solchen Säuren angegriffen, die Reduktionsmittel sind, so von der schwefligen Säure, dem Jodwasserstoff, Carbonthiol- und Xanthogensäuren, Thioschwefel- und Thiokohlensäure, Rhodanwasserstoff und Blausäure[3]). Eigentümlicherweise zeigen hier auch Chlor- und Bromwasserstoff reduzierende Eigenschaften. Sie addieren sich zunächst an das Chinon[4]). Die Addition findet nach Posner[5]) an die Endpunkte eines der beiden konjugierten Systeme im Chinon statt, und es entsteht durch darauffolgende Wanderung von Wasserstoff ein Halogenhydrochinon, z. B.:



Chlorhydrochinon

Leicht gelingt z. B. die Anlagerung einer Molekel Chlorwasserstoff an Chinon durch Einleiten des Gases in eine Chloroformlösung von Chinon. Verdünnte wäßrige Salzsäure wirkt nicht ein, konzentrierte erzeugt hingegen ebenfalls Chlorhydrochinon.

Unter anderen Bedingungen findet eine Addition von zwei Molekeln Chlorwasserstoff statt. Es entsteht ein Hydrochinondichlorid, das von noch nicht in Reaktion getretenem Chinon zu Dichlorhydrochinon oxydiert wird, wobei sich das Chinon in Hydrochinon verwandelt:

---

[1]) Bucherer, B. *40*, 3412 (1907); C. *1907*. II, 1425; A. G. Green, Soc. *103*, 925 (1913); C. *1913*, II, 860; s. a. Kehrmann, B. *46*, 3036 (1913); C. *1913*. II, 1967.

[2]) Bamberger und Blangey, C. *1911*. II, 1726; s. noch N. A. Wakemann, Red. v. Dioxythymochinon mit Pd-Wasserstoff; C. *1920*, I, 627. Über Reduktion von Chinon und Oxydation von Hydrochinon vom Standpunkt elektromotorischer Messungen siehe F. S. Granger und J. M. Nelson, Am. Soc. *43*, 1401 (1921); C. *1922*. I, 741.

[3]) Valeur, C. r. *129*, 552 (1899); C. *1899*. II, 906.

[4]) Vgl. Wöhler, A. *51*, 155 (1844); Städeler, A. *69*, 308 (1849); Wichelhaus, B. *12*, 1503 (1879); E. Sarauw, A. *209*, 99 (1881); Carstanjen, J. pr. [2], *23*, 430 (1881); Levy und Schultz, A. *210*, 137 (1881); Clark, Am. *14*, 553; B. *26*. R. 545, 546 (1893).

[5]) Posner, A. *336*, 108 (1904); J. pr. [2], *83*, 478 (1911).

Je nach den Reaktionsbedingungen verläuft also die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinon entweder nach Gleichung I oder II:

I. 1 Chinon + 1 Chlorwasserstoff = 1 Chlorhydrochinon.

II. 2 Chinon + 2 Chlorwasserstoff = 1 Dichlorhydrochinon + 1 Hydrochinon.

Michael und Cobb[1]) bekämpfen die Thielesche Theorie in der hier gegebenen Anwendung. Die beste Erklärung gibt wohl Schmidlin[2]). Nach ihm addiert sich HCl an Chinon in der Hauptsache zu Chlorhydrochinon, das sich sofort umsetzt zu Chlorchinon und Hydrochinon. Das Gleichgewicht wird durch die Ausscheidung des Hydrochinons als schwerlösliches, chlorfreies Chinhydron gestört, bis alles Chinon in Chinhydron und Chlorchinon umgewandelt ist:

$$O:C_6H_4:O + HCl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot OH \xrightarrow{O:C_6H_4:O} O:C_6H_3Cl:O + HO\cdot C_6H_4\cdot OH$$

$$O:C_6H_4:O + HO\cdot C_6H_4\cdot OH \longrightarrow \text{Chinhydron.}$$

Im weiteren Verlauf wirkt Chlorwasserstoff nunmehr auch auf das im Chinhydron gebundene Chinon ein unter Bildung von Chlorhydrochinon und Hydrochinon,

$$\text{Chinhydron} \xrightarrow{HCl} HO\cdot C_6H_3Cl\cdot OH + HO\cdot C_6H_4\cdot OH,$$

welch letzteres nach der nunmehr umgekehrten reversiblen Gleichung

$$HO\cdot C_6H_4\cdot OH + O:C_6H_3Cl:O \rightleftarrows O:C_6H_4:O + HO\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$$

durch das Chlorchinon zu Chinon zurückoxydiert wird[3]).

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chinon vermag das gebildete Bromchinon noch eine Molekel Bromwasserstoff zu addieren. Das entstandene Dibromhydrochinon wird dann vom Chinon zu Dibromchinon oxydiert, das nun genau so weiter reagiert, wie es vorhin für Chlorchinon vorausgesetzt wurde.

Unter geeigneten Bedingungen können auch Amidochinone Halogenwasserstoff unter Bildung von halogenierten Amidohydrochinonen aufnehmen; so geht Acetaminochinon in Chloracetaminohydrochinon über[4]). Über Chlordianilidochinon vgl. man Niemeyer[5]). Die Dianilidochinone und ihre Analoga werden indessen durch wäßrigen Chlor- und Bromwasserstoff noch in anderer Weise verändert, indem ein oder beide Aminreste durch Hydroxyl ersetzt werden.

---

[1]) Michael und Cobb, J. pr. [2], *82*, 298 (1910).

[2]) J. Schmidlin, A. Sc., *31*, 255 (1911); Ch. Z. *35*, 324 (1911); B. *44*, 1700 (1911); C. *1911*, II, 543.

[3]) Vgl. hierzu die Untersuchungen von Wichelhaus, B. *12*, 1503 (1879); Biltris, B. Acad. roy. Belg. [3], *35*, 44 (1898) und A. Valeur, A. ch. [7], *21*, 551 (1900), über die gegenseitige Verdrängung von Chinon, Chlorchinon, Hydro- und Chlorhydrochinon.

[4]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. *40*, 480 (1889).

[5]) Niemeyer, A. *228*, 336 (1885).

Über *Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Chinon* siehe Levy und Schultz[1]).

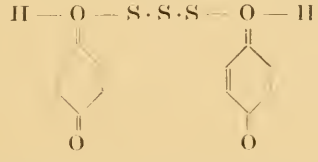
3. *Verhalten gegen Jodwasserstoff.* Jodwasserstoff reduziert Chinon zunächst zu Chinhydron, dann zu Hydrochinon. Der Jodwasserstoff wird zu Jod oxydiert. Über die hierauf begründete Methode zur Bestimmung des Chinons vgl. am Schluß des Kapitels. (Vgl. ferner über die Oxydation von Jodwasserstoff durch Chinon Levy und Schultz[2]).)

Anderen Chinonen gegenüber ist das Verhalten des Jodwasserstoffs komplizierter. (Siehe z. B. die Einwirkung von Benzol-Jodwasserstoff auf Anthrachinon[3]), auf Chrysazin, Chinizarin und Alizarin[4]), von Eisessig-Jodwasserstoff auf Anthrachinon, Alizarin und Phenanthrenchinon[5]).) *α* Naphthochinon geht beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in Hydro-*α*-naphthochinon über[6]).

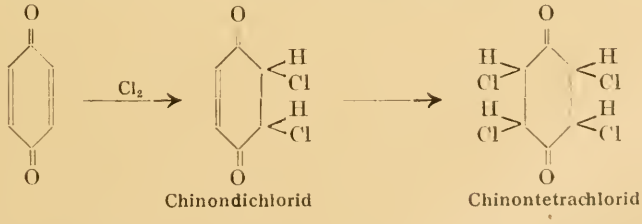
4. *Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.* Schwefelwasserstoff reduziert Chinon zu Chinhydron und bildet zugleich zwei noch nicht aufgeklärte, schwefelhaltige Verbindungen.

5. *Verhalten gegen Schwefelammonium.* Benzochinon und Toluchinon lassen sich sehr leicht schon in der Kälte zu den entsprechenden Hydrochinonen reduzieren, wenn man ihre alkoholischen Lösungen mit gelbem Schwefelammonium versetzt. In der Hitze geht Chinon mit gelbem Schwefelammonium dagegen in einen Schwefel und Stickstoff enthaltenden blauvioletten Farbstoff über[7]). Anthrachinon liefert mit gelbem Schwefelammonium auf hohe Temperaturen erhitzt Anthranol und Anthracen. *α*- und *β*-Naphthochinon werden schon in der Kälte modifiziert, sobald sie mit dem Reagens vermischt werden.

6. *Verhalten gegen Hydropersulfid.* Mit rohem Persulfid, S_3H_2, erhielt Richter aus p-Benzochinon Bisbenzochinonoxoniumhydrotrisulfid[8]).



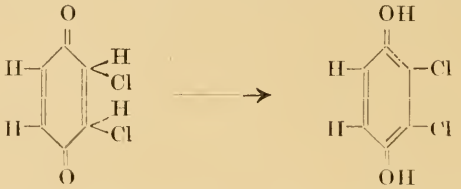
7. *Verhalten gegen Halogene.* Chinon addiert zwei und vier Atome Halogen unter Bildung von Di- bez. Tetrahalogeniden[9]), z. B.:



[1]) Levy und Schultz, A. *210*, 133 (1881); B. *15*, R. 372 (1882).
[2]) Levy und Schultz, A. *210*, 142 (1881).
[3]) Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. *37*, 3342 (1904).
[4]) Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. *37*, 3343 (1904); Liebermann u. Mamlock, B. *38*, 1784 (1905). [5]) K. Lagodzinski, B. *38*, 2301 (1905).
[6]) C. Groves, A. *167*, 357 (1873). [7]) C. Willgerodt, B. *20*, 2470 (1887).
[8]) M. M. Richter, B. *43*, 3599 (1910); C. *1911*, I, 304.
[9]) Nef, J. pr. [2], *42*, 182 (1890); Clark, Am. *14*, 553 (1892).

Monosubstituierte Chinone addieren nur zwei Atome Halogen, polysubstituierte addieren nicht[1]).

Das Chinondichlorid läßt sich in o-Dichlorhydrochinon umwandeln[2]):

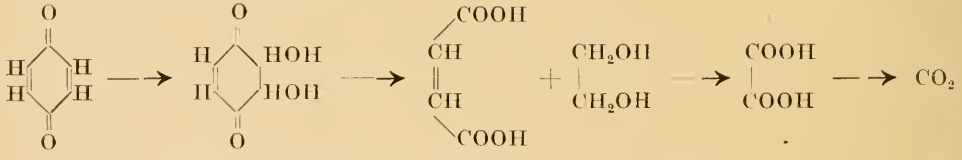


Chinondichlorid — o-Dichlor-hydrochinon

Vom Chinondibromid ist ein solcher Übergang nicht bekannt.

8. *Verhalten bei elektrolytischer Oxydation.* In verdünnter Schwefelsäure suspendiert und an rotierender Bleianode bei geringer Stromdichte und unter Kühlung elektrochemisch oxydiert, ergab Benzochinon Maleinsäure, Traubensäure, Ameisensäure, CO und CO_2 und anscheinend die noch unbekannte Maleinglycidsäure $HOOC \cdot \overset{O}{\diagup\diagdown} CH—CH \cdot COOH$[3]).

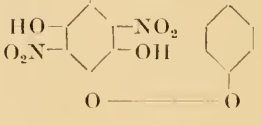
9. *Verhalten gegen Silberperoxyd.* Mit Silberperoxyd läßt sich nach R. Kempf[4]) das Chinon hauptsächlich zu Malein- und Kohlensäure oxydieren. Daneben bilden sich Ameisensäure und Kohlenoxyd in geringer Menge. Der Vorgang ist analog dem Abbau des α-Naphthochinons zu Phthalsäure. Das Chinon nimmt zunächst wohl zwei Hydroxyle auf, worauf Spaltung und Oxydation eintritt:



Es werden an Maleinsäure Ausbeuten bis zu 72 % erzielt.

10. *Verhalten gegen Chlordioxyd* (ClO_2). Die Einwirkung von Chlordioxyd auf Chinon ist deshalb interessant, weil sie zu einer aliphatischen Verbindung führt. Es entsteht dabei Trichlor-acetyl-acrylsäure $CCl_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$[5]).

11. *Verhalten gegen nitrose Gase.* Mit nitrosen Gasen (aus NO_3H und As_2O_3) gibt Chinon in ätherischer Lösung eine Verbindung, die als Additionsprodukt von Nitranilsäure an Chinon aufzufassen ist[6]):



[1]) Vgl. Clark, Am. *14*, 553 (1892); Peratoner und Genco, G. *24*, II, 386 (1894); Oliveri-Tortorici, G. *27*, II, 572 (1897).

[2]) Peratoner und Genco, G. *24*, II, 384 (1894).

[3]) Kempf, J. pr. [2], *83*, 329 (1911); C. *1911*, I, 1821.

[4]) Kempf, B. *39*, 3715 (1906).

[5]) Kekulé und O. Strecker, A. *223*, 175; B. *17*, R. 481 (1884).

[6]) J. Schmidt, B. *33*, 3246 (1900).

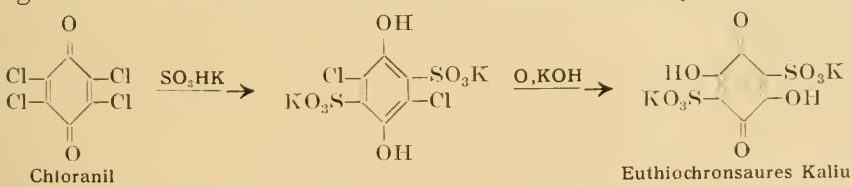
Mit flüssiger salpetriger Säure scheinen andere Verbindungen zu entstehen. α-Naphthochinon bildet mit Stickstofftrioxyd α-γ-Diketohydrindennitrosit[1]).

12. *Verhalten gegen schweflige Säure.* Viele Chinone werden durch schweflige Säure zu Hydrochinonen reduziert, so fast alle Chinone der Benzolreihe, β-Naphthochinon, Phenanthrenchinon, nicht aber Anthrachinon. α-Naphthochinon wird von wäßriger schwefliger Säure ebenfalls wenig angegriffen.

Leitet man SO_2 in wäßrige Chinonlösung, so werden etwa 80% zu Hydrochinon reduziert unter entsprechender Bildung von Schwefelsäure. Der Rest des Chinons verwandelt sich in Hydrochinonsulfosäure. Das Mengenverhältnis wird zwischen 0 und 80° von der Temperatur praktisch nicht beeinflußt und HCl wirkt erst in größeren Mengen störend, Alkalizusatz bis zur Bildung von Bisulfit nicht. Mehr Alkali bewirkt stark überwiegende Bildung der Sulfosäure[2]).

13. *Verhalten gegen Alkalibisulfite.* Sind die Chinone Diketone, so erscheint eine Anlagerung von Alkalibisulfit an die beiden Carbonyle möglich wie bei Ketonen und Aldehyden. Viele Chinone reagieren in der Tat in dieser Weise, so besonders die o-Chinone wie Phenanthren-[3]) und Picen-chinon[4]), Chrysen-chinon[5]), Fluoranthenchinon, Acenaphthenchinon[6]), aber auch p-Chinone wie Anthrachinonabkömmlinge usw. Einige Chinone werden durch Alkalibisulfit reduziert und zugleich in Hydrochinonsulfosäuren verwandelt. So geht β-Naphthochinon mit Alkalibisulfiten in 1,2-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure über[7]). Vgl. das oben über das Verhalten der schwefligen Säure gegenüber Chinon Gesagte.

Chloranil liefert mit Kaliumdisulfit neben der sogenannten Thiochronsäure[8]) Dichlorhydrochinondisulfosäure, die sich in kochender alkalischer Lösung leicht schon an der Luft zu Euthiochronsäure oxydiert[9]):



Chloranil — Euthiochronsaures Kalium

2,5-Dichlor-3,6-dibrom-chinon gibt mit Kaliumbisulfit ein Gemisch von Dibromhydrochinondisulfonat und Dichlorhydrochinondisulfonat. Bromanilsäure und warme Kaliumbisulfitlauge erzeugen anscheinend 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol, Dibromdiphenoxychinon und Kaliumbisulfit Kaliumthiochronat[10]).

---

[1]) J. Schmidt, B. *33*, 543 (1900).

[2]) J. W. Dodgson, Soc. *105*, 2435 (1914); C. *1915*, I, 133. — Vgl. a. Pinnow, Z. w. P. *13*, 41; C. *1914*, I, 102, 322 und J. pr. [2], *89*, 536 (1914), sowie Gordon, J. of Ph. Ch. *17*, 1; C. *1913*, I, 1017.

[3]) Graebe, A. *167*, 150 (1873).

[4]) Bamberger und Chattaway, A. *284*, 65; vgl. dagegen Liebermann und Witt, B. *20*, 2444 (1887). S. a. Bamberger und Chattaway, B. *26*, 1752 (1893).

[5]) Graebe, B. *7*, 784 (1874).

[6]) Graebe und Gfeller, A. *276*, 4 (1893).

[7]) D. R. P. 70867, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Frdl. III, 503.

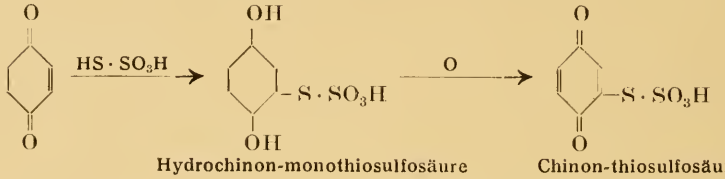
[8]) Über deren Konstitution: C. L. Jackson und S. A. Beggs, Am. Soc. *36*, 1210 (1914); C. *1914*, II, 983.

[9]) Hesse, A. *114*, 324 (1860); Graebe, A. *146*, 40 (1868).

[10]) C. L. Jackson und S. A. Beggs, l. c.

14. *Verhalten gegen Alkalisulfite.* Genauer untersucht wegen seiner Bedeutung für die Photographie ist das Verhalten von Chinon gegen Natriumsulfit. Es entsteht dabei hauptsächlich Hydrochinonmonosulfonat, das zum Teil hydrolysiert und in Hydrochinon und Oxychinon bzw. dessen Umwandlungsprodukte verwandelt wird. Diese Reaktionen verlaufen mit großer, von dem allmählichen Farbwechsel der Chinon-Sulfit-Lösungen unabhängiger Geschwindigkeit. Hydrochinonmonosulfonat setzt sich mit Chinon weiter um zu Hydrochinon und Chinonsulfonat, welches wieder mit Sulfit reagiert und Hydrochinondisulfonat bildet, eine Reaktion, die durch Zurückdrängung der Hydroxylionenkonzentration (durch Zugabe von Essigsäure oder Erhöhung der Sulfitkonzentration) auf Kosten der zuerst erwähnten gefördert werden kann. Schwefelsäure entsteht nur in sehr geringer Menge[1]).

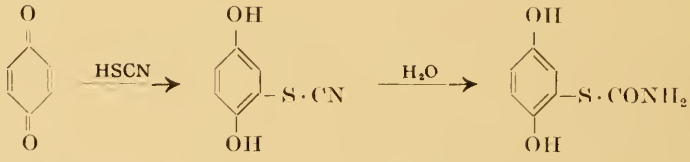
15. *Verhalten gegen Thioschwefelsäure.* In Eisessig gelöstes Chinon liefert mit Natriumthiosulfat Hydrochinonmonothiosulfosäure,



Hydrochinon-monothiosulfosäure Chinon-thiosulfosäure

die leicht zur Chinonthiosulfosäure oxydiert werden kann. Unter Anwendung entsprechender Mengenverhältnisse läßt sich auch eine Hydrochinondithiosulfosäure, und mit überschüssigem Thiosulfat noch eine Hydrochinontetrathiosulfosäure darstellen. In besonders glatter Weise gehen die mono-, di- und trichlorierten Chinone diese Reaktionen ein[2]).

16. *Verhalten der Chinone gegen Rhodanwasserstoff.* Rhodanwasserstoff bildet mit Chinon vermutlich primär Rhodanhydrochinon, das aber durch Wasseranlagerung, wie dies für ähnliche Rhodanide bekannt ist[3]), in ein Thiocarbonat übergeht[4]):



α- und β-Rhodananthrachinon erhält man aus α- und β-Diazoanthrachinon und Rhodanalkali. Mit Alkalien behandelt, gehen diese Rhodananthrachinone in Anthrachinonmercaptane über[5]).

17. *Verhalten gegen Stickstoffwasserstoffsäure.* Die den Halogenwasserstoffsäuren so ähnliche Stickstoffwasserstoffsäure wirkt nach einer kurzen Angabe von Escales[6]) auf Chinon in besonderer Weise. Leitet man Stickstoffwasserstoffsäure in eine alkoholische Chinonlösung, so erhält man beim

[1]) J. Pinnow, J. pr. [2], *89*, 536 (1914); vgl. Z. w. P. *13*, 41; C. *1914*, II, 102. 322. — Einwirkung von Kaliumsulfit auf Tetrabrom-o-chinon siehe C. L. Jackson und S. A. Beggs, Am. Soc. *38*, 676 (1916); C. *1916*, I, 1020.

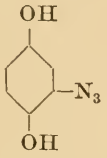
[2]) D. R. P. 175070 der Badischen; C. *1906*, II, 1466.

[3]) Arapides, A. *249*, 7 (1888). [4]) D. R. P. 175070 der Badischen.

[5]) D. R. P. 206054 Elb. (C. *1909*, I, 703); D. R. P. 208640 Elb. (C. *1909*, II, 1367). [6]) Escales, Ch.-Z. *29*, 31 (1905); C. *1905*, I, 441.

Stehenlassen und Verdunsten der Lösung eine dunkelviolette stickstofffreie Substanz, über welche nähere Angaben fehlen.

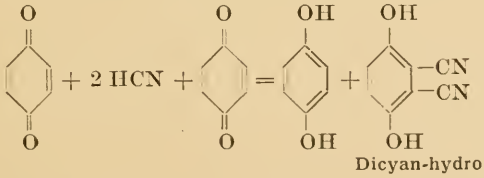
Nach anderen Angaben entsteht neben Chinhydron ein Azid. Mit einem großen Überschuß von Stickwasserstoffsäure in Benzol bildet sich anscheinend zuerst eine molekulare Additionsverbindung $C_6H_4O_2$, N_3H, C_6H_6, die sich nach einiger Zeit wieder auflöst, worauf in weißen Blättchen sehr explosives und am Licht sich rot färbendes Triazohydrochinon der Formel



ausfällt. Bei der Anlagerung betätigen sich niemals zwei Stickstoffatome der Stickwasserstoffsäure gleichzeitig[1]). Bei der Einwirkung auch sehr verdünnter Alkalien oder Säuren bildet sich unter Abspaltung von zwei Atomen freien Stickstoffes und einer Molekel Ammoniak eine rote stickstofffreie Substanz[2]), die vielleicht mit der oben erwähnten dunkelvioletten identisch ist.

18. *Verhalten gegen Blausäure.* Als Diketone sollten die Chinone zur Anlagerung von zwei Molekeln Blausäure an die Carbonyle befähigt sein. Nach Arbeiten von Harries[3]) und seinen Schülern sowie von Posner[4]) scheint aber die dem Carbonyl eines ungesättigten Ketons benachbarte Doppelbindung leichter zu addieren als das Carbonyl. Die beim Chinon beobachteten Additionsvorgänge entsprechen dem auch bezüglich der Blausäure.

S. Levy und G. Schultz[5]) fanden, *daß fertige Blausäure auf Chinon nicht einwirkt.* Michael und Palmer[6]) beobachteten indessen, daß Chinon in alkoholischer Lösung mit nascierender Blausäure reagiert, allerdings nur eine Reduktion erleidet. Die Reduktion des Chinons setzt aber eine Umwandlung der Blausäure voraus. Thiele und Meisenheimer[7]) finden dementsprechend, das nascierende Blausäure in alkoholischer Lösung neben Hydrochinon ein o-Dicyanhydrochinon erzeugt (dessen Konstitution aus seiner Umwandlung in p-Dioxyphthalimid hervorgeht):



Dicyan-hydrochinon

[1]) E. Oliveri-Mandalà, G. *44*, I, 662; C. *1914*, II, 1152; Oliveri-Mandalà und Calderaro, G. *45*, I, 307 (1915); C. *1915*, II, 596.

[2]) Oliveri-Mandalà, G. *45*, II, 120 (1915); C. *1915*, II, 1100.

[3]) Harries, B. *30*, 230, 2726 (1897); B. *31*, 1371 (1898); B. *32*, 1315 (1899); A. *330*, 185 (1904).

[4]) Posner, B. *34*, 1395 (1901); B. *35*, 799 (1902); vgl. ferner Posner, B. *32*, 2801 (1899); B. *33*, 2983 (1900); B. *34*, 1395, 2643 (1901); B. *35*, 493, 799 (1902); B. *36*, 4305 (1903). [5]) S. Levy u. G. Schultz, A. *210*, 143 (1881); B. *15*, R. 372 (1882).

[6]) Michael und Palmer, Am. *7*, 189; B. *18*, R. 701 (1885).

[7]) Thiele und Meisenheimer, B. *33*, 675 (1901); s. a. Thiele und Günther, A. *349*, 45 (1906) sowie D. R. P. 117005 der Farbenf. vorm. F. Bayer u. Co., C. *1901*, I, 236.

Die Einwirkung der Blausäure entspricht also der Einwirkung von zwei Molekeln Chlorwasserstoff auf Chinon mit dem Unterschied, daß der Chlorwasserstoff para-Dihalogenhydrochinon, der Cyanwasserstoff aber ortho-Dicyanhydrochinon bildet.

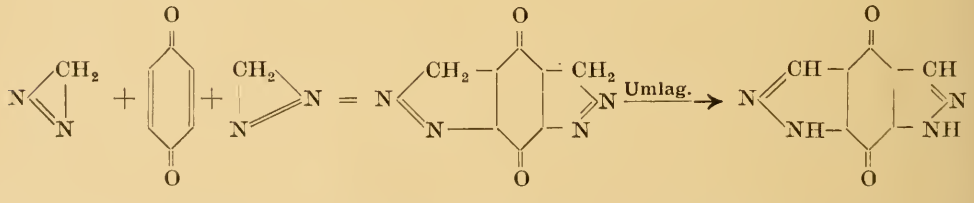
Monochlorchinon liefert mit Blausäure ebenfalls Dicyanhydrochinon[1]).

Phenanthrenchinon — bei welchem die den Carbonylen benachbarten Doppelbindungen aromatische sind — gibt nach Japp und Miller[2]) mit wäßriger Blausäure dagegen normalerweise ein Dicyanhydrin, während Michael und Palmer[3]) eine andere Verbindung beobachteten.

Darstellung von o-Dicyanhydrochinon. 20 g Chinon werden in 600 ccm Alkohol gelöst und mit 25 ccm vorher mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dann trägt man bei Zimmertemperatur (Kühlung) allmählich konzentrierte Cyankaliumlösung ein, bis die Flüssigkeit, welche braun geworden ist, grüne Fluorescenz zeigt und alkalisch reagiert. Darauf macht man wieder schwefelsauer und destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck möglichst vollständig ab. Aus dem Rückstande fällt beim Versetzen mit Wasser das Dicyanhydrochinon in bräunlichen Blättchen, die aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert werden. Die Mutterlaugen enthalten reichlich Hydrochinon. Ausbeute an reinem Dicyanhydrochinon über 70% der theoretischen.

Darstellung von Phenanthrenchinon-dicyanhydrin. Fein gepulvertes Phenanthrenchinon wird mit einem großen Überschuß von 30%iger wäßriger Blausäure übergossen und das Gemisch von Zeit zu Zeit geschüttelt. Das Chinon nimmt allmählich eine zinnoberrote Farde an, dabei geht es zum Teil in Lösung. Bald erfolgt aber die Ausscheidung haarfeiner weißer Nadeln. Sobald dieser Punkt eintritt, gießt man zur Entfernung unangegriffenen Chinons schnell durch ein Faltenfilter, wobei sich im Filtrat das Reaktionsprodukt in Gestalt großer Nadelbüschel abscheidet. Es wird abfiltriert, über Schwefelsäure getrocknet, dann mit Chloroform gewaschen und abermals getrocknet.

19. *Verhalten gegen Diazomethan.* Diazomethan bildet mit Chinon vermutlich zunächst ein Diazoanhydrid, welches durch Umlagerung einen Pyrazolabkömmling erzeugt. Das aus Chinon und zwei Molekeln Diazomethan entstehende Produkt enthält demnach den Pyrazolkomplex zweimal[4]). Doch muß bemerkt werden, daß die Konstitution des Endproduktes durchaus nicht sichergestellt wurde.

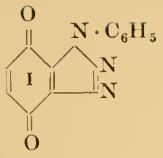


α- und *β*-Naphthochinon sowie Naphthazarin reagieren ebenfalls mit Diazomethan (v. Pechmann und Seel).

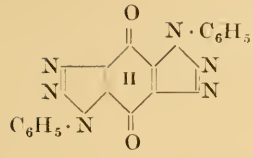
20. *Verhalten gegen Diazobenzolimid.* Aus p-Benzochinon und Diazobenzolimid entstehen in Benzol bei 60—65° Phenylazimidochinon (I), *β*- und *α*-Diphenylbisazimidochinon neben einer vierten Verbindung[5]):

---

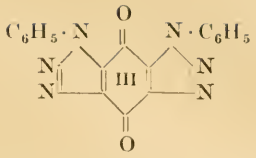
[1]) Thiele und Günther, A. *349*, 48 (1906).
[2]) Japp und Miller, B. *16*, 2417 (1883).
[3]) Michael und Palmer, Am. *7*, 189 (1885—1886); B. *18*, R. 701 (1885).
[4]) v. Pechmann und Seel, B. *32*, 2292 (1899).
[5]) L. Wolff und G. K. Grau, A. *394*, 68 (1912); C. *1913*, I, 247.



Phenylazimidochinon



α-Diphenylbisazimidochinon



β-Diphenylbisazimidochinon

Anscheinend bilden sich zunächst Hydrotriazole, die durch Chinon zu 1,2,3-Triazolen oxydiert werden.

21. *Verhalten gegen Hydroxylamin.* Als Diketone reagieren die Chinone in vielen Fällen mit Hydroxylamin unter Erzeugung von Mono- und Di-oximen. Da sie Alkalien gegenüber sehr empfindlich sind, wird die Oximierung gewöhnlich mit salzsaurem Hydroxylamin in Lösung, z. B. in Alkohol oder auch in Wasser vorgenommen.

Bei diesem Verfahren entsteht durch die fortschreitende Oximierung eine bestimmte Menge freier Salzsäure, die einerseits spaltend auf das entstandene Oxim, andererseits anlagernd auf unverändertes Chinon zu wirken vermag. Manchmal empfiehlt es sich daher, einen Teil, aber nicht alle Säure von Zeit zu Zeit zu neutralisieren[1]).

Die Leichtigkeit, mit welcher Chinone auf Hydroxylamin reagieren, ist außerordentlich verschieden. Manche Chinone liefern keine Oxime. Nach Kehrmann[2]) lassen sich die Carbonyle halogen- und alkylsubstituierter Chinone nur oximieren, wenn sich in o-Stellung zum Carbonyl mindestens eine CH-Gruppe befindet. Die hydroxylierten Chinone schließen sich dieser Regel an, soweit Hydroxylamin in salzsaurer Lösung zur Anwendung kommt. Alkalischem Hydroxylamin gegenüber zeigen sie Abweichungen.

Entsprechend dieser von Kehrmann aufgestellten Regel gegen Chloranil und Bromanil, Trichlor- und Tribrom-toluchinon, Metadichlormetaxylochinon, Dichlor- und Dibrom-Thymochinon, β,β-Dichlor- und Dibrom-α-naphthochinon keine Oxime. Auch Trichlor- und Tribrom-chinon, die eigentlich noch ein Monoxim zu bilden imstande sein sollten, geben beim Kochen mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat nur schwarzbraune Massen. (Kehrmann.)

m-Dichlor-, m-Dibrom- und m-Dijod-benzochinon geben mit Hydroxylaminchlorhydratlösung nur Monoxime, ebenso das m-Bromtoluchinon[3]) sowie das m-Dibromtoluchinon. (Claus und Hirsch.) Die p-Dihalogenchinone geben dagegen Gemische von Mono- und Di-oximen. Chlor- und Brom-chinon liefern leicht Monoxime, Dioxime aber nur schwierig und erst bei längerem Kochen der Monoxime mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat[4]). Diisoamylchinon liefert selbst bei 180° mit Hydroxylaminchlorhydrat weder ein Mono- noch ein Di-oxim[5]).

Außer der reduzierenden Wirkung kann das Hydroxylamin in sauren Lösungen unter Umständen auch einen oxy-

---

[1]) Vgl. z. B. Kehrmann und Messinger, B. *23*, 3557 (1890).

[2]) Kehrmann, J. pr. *40*, 257 (1889); B. *22*, R. 744 (1889); vgl. Kehrmann, B. *21*, 3315 (1888); *23*, 3557 (1890); *27*, 217 (1894); Nietzki und Schneider, B. *27*, 1431 (1894). [3]) Claus und Jackson, J. pr. [2], *38*, 326.

[4]) Kehrmann, *21*, 3317 (1888).

[5]) Koenigs und Mai, B. *25*, 2653 (1892).

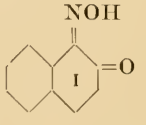
dierenden Einfluß ausüben, und so kann man es in einigen Fällen dazu benutzen, das Chinon aus dem entsprechenden Hydrochinon zu erzeugen und gleichzeitig zu oximieren. So geht Anthranol in das Oxim des Anthrachinons über[1]), Hydrochinon in Chinondioxim[2]). Näheres über das letztgenannte und Darstellungsvorschrift siehe S. 613.

Die erwähnte reduzierende Wirkung vermag das Hydroxylamin sowohl in freiem Zustande wie in alkalischer oder saurer Lösung zu entfalten. So wird Chinon von freiem Hydroxylamin zu Hydrochinon reduziert. Chlor- und Brom-anil gehen beim Kochen mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat langsam in die Hydrochinone über[3]), und m-Dichlor- sowie m-Dibrom-chinon werden von alkalischem Hydroxylamin sogar besser als von Zinnchlorür in die entsprechenden Hydrochinone verwandelt[4]):

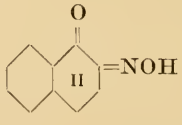
Darstellung von Hydrochinon durch Reduktion von Chinon mit Hydroxylamin. Man suspendiert das Chinon in wenig Wasser, fügt das 1—1 ½fache Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat zu und versetzt mit verdünnter Natronlauge bis zur vollständigen Lösung. Dann fällt man mit Säure. Vgl. II. Band, S. 221.

Es sei erwähnt, daß man durch Nitrosierung von Phenolen oder Kochen der p-Nitrosoalkylaniline mit Alkalien Produkte erhält, die von manchen Chemikern als Chinonoxime angesehen werden, nach Hantzsch[5]) indessen wirkliche Nitrosoverbindungen sind, deren Metallsalze sich von den Chinonoximformeln ableiten. Die p-Nitrosophenole liefern indessen mit Hydroxylamin leicht die Chinondioxime, weshalb man zu deren Darstellung zweckmäßig nicht von freiem Chinon, sondern von dem leicht und bequem zugänglichen p-Nitrosophenol ausgeht[6]).

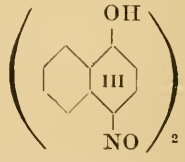
Von den Nitrosonaphtholen sind nach Sluiter[7]) das braune „1-Nitroso-2-naphthol" ebenso wie das gelbe „2-Nitroso-1-naphthol" in Wirklichkeit Oxime (der Formeln I und II), während das weiße 4-Nitroso-1-naphthol (III) ein richtiger Nitrosokörper ist. Die Salze des erstgenannten sind dagegen nicht chinoid (entsprechend Formel IV), die des zweiten und dritten chinoid (entpsrechend Formeln V und VI), so daß also bei α-ständigem N-Atom ein wechselseitiger Übergang vom Chinoid- zum Phenoltypus, bei β-ständigem nur Chinoidtypus in Betracht zu ziehen wäre.



„1-Nitroso-2-naphthol"
braun

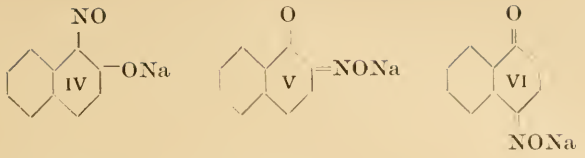


„2-Nitroso-1-naphthol"
gelb



4-Nitroso-1-naphthol
weiss

[1]) E. v. Meyer, J. pr. [2], *29*, 494 (1887).
[2]) Nietzki und Kehrmann, B. *20*, 614 (1884).
[3]) Kehrmann, B. *21*, 3320 (1888).
[4]) Hantzsch und Schniter, B. *20*, 2280 (1888). — S. a. Goldschmidt, B. *17*, 213 (1884) und A. Valeur, A. ch. [7] *21*, 500 (1900).
[5]) Hantzsch und Farmer, B. *32*, 3101 (1899); Hantzsch, B. *35*, 1004 (1902); Sluiter, Rec. *25*, 8 (1906); C. *1906*, I, 756.
[6]) Vgl. Nietzki und Guitermann, B. *21*, 429 (1888).
[7]) C. H. Sluiter, B. *44*, 1327 (1911); C. *1911*, II, 24.



grün gelbbraun rot

Darstellung von p-Chinondioxim aus Phenol. Man löst 90 g Phenol mittels 40 g Ätznatron in 2 l Wasser, fügt 80 g reines Natriumnitrit hinzu und während die Lösung auf 7° gehalten wird, tropfenweise 125 ccm konzentrierte Schwefelsäure in 800 ccm Wasser. Nach 2—3 Stunden filtriert man ab und wäscht den Niederschlag mit Eiswasser aus, gibt ihn dann noch feucht in 2½ l Wasser und setzt 65 g Hydroxylaminchlorhydrat sowie 135 ccm verdünnte (25%ige) Salzsäure zu, worauf man 6—8 Tage stehen läßt. Dann filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit ganz verdünntem Ammoniak, löst ihn in konzentriertem Ammoniak und fällt mit Kohlensäure. Ausbeute über 50 g Dioxim.

Das Dioxim des o-Benzochinons ist auf dem Wege der Reduktion des o-Dinitrosobenzols zugänglich, das seinerseits aus o-Nitrodiazobenzolimid erhältlich ist[1]).

Darstellung von p-Xylochinonmonoxim aus p-Xylochinon[2]). 10 g p-Xylochinon werden in 300 ccm 80%igen Alkohols gelöst und mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man läßt dann erkalten und einige Stunden stehen und filtriert von einer geringen Menge ausgeschiedenen Dioxims ab. Das auf ein Viertel eingedampfte Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Menge fast reinen Oxims. Ausbeute 75% Monoxim neben 5% Dioxim.

Darstellung des p-Xylochinondioxims aus Xylochinon. Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Monoxims, doch nimmt man die doppelte Menge Hydroxylaminsalz. Das Dioxim scheidet sich nach einiger Zeit freiwillig aus. Ausbeute 45%. Daneben erhält man 45% Monoxim. (Ebenso erhält man das Dioxim aus p-Nitrosoxylidin mit Hydroxylaminchlorhydrat.)

Darstellung von Phenanthrenchinonmonoxim[3]). Phenanthrenchinon wird mit einem Gemisch von 15 Teilen Alkohol, 2,5 Teilen Chloroform und überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Monoxim in gelben Nadeln aus.

Anthrachinon wird unter ähnlichen Bedingungen auch bei wochenlangem Kochen nicht oximiert. Das Monoxim entsteht erst bei stundenlangem Erhitzen im Rohr auf 180°. Ein Dioxim bildet sich dabei nicht[4]). Aceanthrenchinon gibt beim Kochen der alkoholischen Suspension mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat anscheinend das Monoxim[5]).

Über die Darstellung von Toluchinondioxim aus Nitroso-m- und dem leichter zugänglichen Nitroso-o-Kresol siehe Nietzki und Guitermann[6]), von Pseudocumochinonoxim Nietzki und Schneider[7]), von Thymochinonmonoxim aus Hydroxylamin und Thymol Goldschmidt und Schmid[8]), von Thymochinonmonoxim aus Thymol und salpetriger Säure siehe R. Schiff[9]), von Thymochinondioxim aus Monoxim Kehrmann[10])

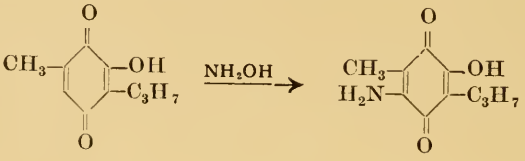
---

[1]) Zincke u. Schwarz, A. *307*, 28 (1899). [2]) J. Sutkowski. B. *20*. 978 (1887).
[3]) Goldschmidt, B. *16*, 2178 (1883); Pschorr, B. *35*, 2753 (1902).
[4]) Goldschmidt, B. *16*, 2179 (1883).
[5]) M. Kardos, D. R. P. 280839, 282711; C. *1915*, I, 76, 719.
[6]) Nietzki und Guitermann. B. *21*. 428 (1888).
[7]) Nietzki und Schneider, B. *27*, 1431 (1894).
[8]) Goldschmidt und Schmid, B. *17*, 2061 (1884); Kehrmann, A. *310*, 89 (1899). [9]) R. Schiff, B. *8*, 1500 (1875).
[10]) Kehrmann, B. *23*, 135 (1890).

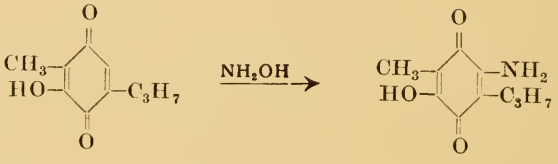
sowie Kehrmann und Messinger[1]), von α-Naphthochinondioxim aus α-Nitroso-α-naphthol Nietzki und Guitermann[2]), von β-Naphthochinondioxim aus den beiden o-Nitrosonaphtholen Goldschmidt und Schmid[3]), von Phenanthrenchinondioxim K. Auwers und Viktor Meyer[4]).

Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf o- und p-Chinone vgl. man ferner noch H. Goldschmidt[5]), M. Iljinski[6]), R. Koreff[7]), Nietzki und Kehrmann[8]), Hantzsch und Zeckendorf[9]) sowie Goldschmidt und Strauß[10]).

Ein sehr charakteristisches Verhalten gegenüber dem Hydroxylamin zeigt das Oxythymochinon. Fügt man zu der purpurvioletten alkalischen Lösung des Chinons salzsaures Hydroxylamin, so erhält man mit Essigsäure ein Amidooxythymochinon, welches mit Salzsäure bei 180° Dioxythymochinon erzeugt[11]). Es hat sich also ein Kernwasserstoffatom des Oxythymochinons mit dem Hydroxyl des Hydroxylamins zu Wasser vereinigt und eine Amingruppe ist in den Kern getreten:



oder

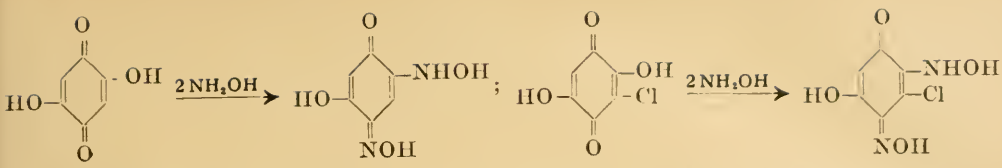


Ein ähnlicher Fall liegt bei der Pipitzahoinsäure (Perezon) vor. Denn sie bildet mit Hydroxylamin eine Verbindung[12]), die nach Anschütz und Leather[13]) mit einer Amidopipitzahoinsäure identisch ist.

Von p-Dioxy- und Chlor-p-dioxychinon wird bei Gegenwart von Salzsäure durch Hydroxylamin nur ein Carbonyl oximiert, gleichzeitig aber das zu diesem Carbonyl metaständige Hydroxyl durch den NHOH-Rest ersetzt[14]):

---

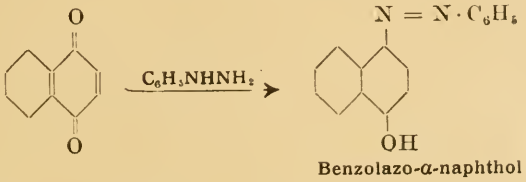
[1]) Kehrmann und Messinger, B. *23*, 3557 (1890).
[2]) Nietzki und Guitermann, B. *21*, 428 (1888).
[3]) Goldschmidt und Schmid, B. *17*, 2066 (1884).
[4]) K. Auwers und Victor Meyer, B. *22*, 1985 (1889).
[5]) H. Goldschmidt, B. *17*, 857, 2063 (1884); *18*, 568, 2228 (1889).
[6]) M. Iljinski, B. *17*, 2581 (1884); *19*, 34 (1886).
[7]) R. Koreff, B. *19*, 176 (1886).
[8]) Nietzki u. Kehrmann, B. *20*, 613 (1887).
[9]) Hantzsch und Zeckendorf, B. *20*, 2798 (1887).
[10]) Goldschmidt und Strauß, B. *20*, 1607 (1887).
[11]) Kowalski, B. *25*, 1661 (1892).
[12]) Mylius, B. *18*, 938 (1885).
[13]) Anschütz und Leather, A. *237*, 106 (1887). Siehe noch Sanders, Proc. *22*, 134 (1906); C. *1906*, II, 432; Fichter, Jetzer, Leepin, A. *395*, 15 (1913); C. *1913*, I, 913; Remfry, Soc. *103*, 1076 (1913); C. *1913*, II, 1216.
[14]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. *41*, 87 (1890); B. *23*, R. 201 (1890); Kehrmann und Betsch, B. *30*, 2097 (1897).



Das 3-Nitronaphthochinon (1,2) erzeugt mit Hydroxylamin ein Additionsprodukt.

Über die Stereochemie der Chinonoxime siehe Kehrmann[1]).

22. *Verhalten der Chinone gegen Hydrazine und Hydrazide.* α- und β-Naphthochinon sowie Phenanthrenchinon reagieren mit den Hydrazinen unter Austritt von Wasser und Bildung von Kondensationsprodukten. Die aus α-Naphthochinon und Phenylhydrazin entstehende Verbindung ist indessen kein wirkliches Hydrazon, sondern identisch mit Benzolazo-α-naphthol[2]):



Benzolazo-α-naphthol

Benzochinon, Toluchinon, Xylochinon, Thymochinon wirken auf Hydrazin wie Phenylhydrazin einfach oxydierend[3]) und gehen dabei in Hydrochinone über. Die primären Hydrazine liefern bei der Oxydation unter Stickstoffabspaltung Kohlenwasserstoffe[4]), die sekundären unter Umständen Tetrazone. Mit as-Phenylmethylhydrazin gibt Chinon Hydrochinon und Diphenyldimethyltetrazon, mit Benzylphenylhydrazin Dibenzyldiphenyltetrazon, mit Benzoylphenylhydrazin hingegen normalerweise das Benzoylphenylhydrazon[5]):

$$O{=}C_6H_4{=}N{-}N\begin{matrix}C_6H_5\\ COC_6H_5\end{matrix}$$

Ähnlich dem Benzoylphenylhydrazin reagieren andere Säurehydrazide mit Chinonen, so das Semicarbazid[6]), das Benzoylhydrazin, das Phenylcarbaminsäure- und Hippursäurehydrazid[7]). Mit Semicarbazidchlorhydrat entstehen zwar nach Heilbron aus p-Chinonen keine Semicarbazone, sondern 4-Oxybenzolazoformamide $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$[8]). Einige dieser letzteren vermögen aber selbst als tautomere[9]) Chinonsemicarbazone mit Semicarbazid unter Bildung von Chinondisemicarbazonen sich umzusetzen.

---

[1]) F. Kehrmann, B. *48*, 2021 (1916); C. *1916*, I, 94; B. *49*, 1211 (1916); C. *1916*, II, 86. S. a. Kehrmann, Gesammelte Abhandlungen, Bd. II, Abteilung I (*1923*, Georg Thieme, Leipzig). [2]) Zincke und Bindewald, B. *17*, 3026 (1884).

[3]) Zincke, B. *18*, 786 (1885); Zincke und Bindewald, B. *17*, 3030 Anm. 1 (1884). [4]) Zincke, B. *18*, 786 (1885).

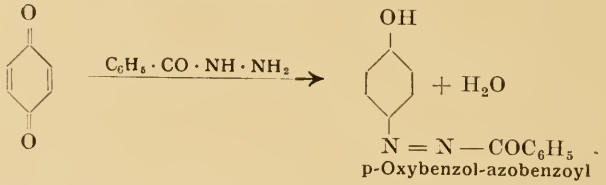
[5]) Macpherson, B. *28*, 2415 (1895); Am. *22*, 366, 377 (1899).

[6]) Thiele und Barlow, A. *302*, 311 (1898).

[7]) W. Borsche und Mitarbeiter, A. *334*, 143 (1904); *340*, 85 (1905); *343*, 176 (1905); *357*, 171 (1907).

[8]) J. M. Heilbron und J. A. R. Henderson, Soc. *103*, 1404 (1913); C. *1913*, II, 1474. [9]) Thiele und Barlow, A. *302*, 315 (1898); C. *1898*, II, 1089.

Die Verbindungen eines Chinons mit einer Molekel eines primären Hydrazins oder Hydrazids sind nach W. Borsche[1]) ebensowenig wahre Chinonhydrazone wie das oben schon erwähnte Produkt aus α-Naphthochinon und Phenylhydrazin, vielmehr als Oxyazoverbindungen aufzufassen, so z. B. das Produkt aus Chinon und Benzoylhydrazin als p-Oxybenzolazobenzoyl:



p-Oxybenzol-azobenzoyl

Ebenso liefert o-Nitrophenylhydrazin mit Benzo-, Tolu- und Thymochinon Nitrooxyazoverbindungen[2]). Das β-Naphthochinon gibt indessen nach Zincke und Bindewald[3]) ein Phenylhydrazon.

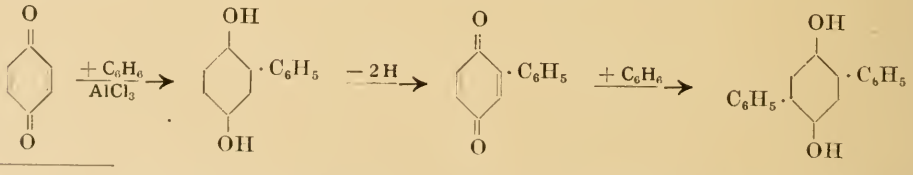
Chloranil liefert mit Hydrazin ein Additionsprodukt des Tetrachlorhydrochinons, Acenaphthenchinon ein Perinaphthoylhydrazimethylen[4]).

Auch die Monoxime der Chinone lassen sich mit Hydrazinen kondensieren. Die dabei entstehenden Verbindungen sind nach Borsche[5]) ebenfalls keine Hydrazone, sondern Azoverbindungen.

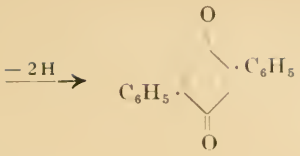
Über die Einwirkung substituierter Hydrazine auf o-Benzochinon[6]), β-o-Toluchinon[7]) und β-Naphthochinon[8]) siehe die Literatur.

23. *Verhalten gegen Cyclopentadien,* $\overline{CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH}$. Chinon, ebenso α-Naphthochinon und Chloranil, vermögen leicht eine oder auch zwei Molekeln Cyclopentadien zu addieren, andere Chinone reagieren nicht[9]). So entsteht z. B. Cyclopentadienchinon als gelbgrüne Blättchen beim Eintragen der äquimolekularen Menge Cyclopentadien in die Suspension von Chinon in der anderthalbfachen Menge Alkohol (unter Kühlung).

24. *Verhalten gegen Benzol, Toluol usw. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid*[10]). Hierbei vollzieht sich eine Kernsynthese, indem vermutlich zunächst aus dem Chinon und Benzol Phenylhydrochinon, dann aus letzterem durch Oxydationswirkung überschießenden Chinons Monophenylchinon, durch abermalige Benzolanlagerung aus diesem 2,5-Diphenylhydrochinon und schließlich durch erneute Oxydation dieses letzteren 2,5-Diphenylchinon gemäß folgenden Formelbildern entsteht:

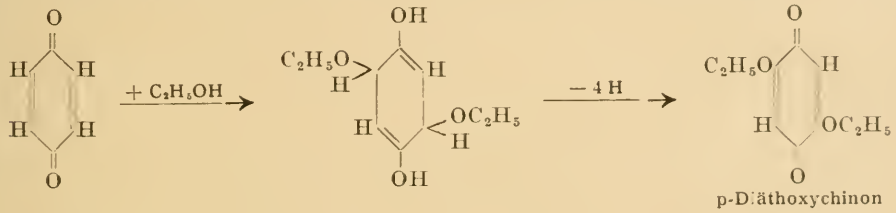


[1]) W. Borsche, A. *334*, 143 usw. (1904). [2]) Borsche, A. *357*, 173 (1907).
[3]) Zincke und Bindewald, B. *17*, 3032 (1884).
[4]) Berend und Herms, J. pr. [2], *60*, 13 (1899).
[5]) Borsche, A. *357*, 182 (1907).
[6]) W. Mc. Pherson, Am. Soc. *31*, 281; C. *1909*, I. 1093.
[7]) Mc. Pherson und C. Boord, Am. Soc. *33*, 1525 (1911); C. *1911*, II, 1329.
[8]) Mc. Pherson und Boord, B. *28*, 2414 (1895); Am. *22*, 364 (1899); C. *1905*, II, 1079; *1900*, I, 30. [9]) W. Albrecht, A. *348*, 31 (1906); C. 1906, II, 769.
[10]) Pummerer und Prell, B. *55*, 3105 (1922); s. a. Z. ang. *35*, 580 (1922).



Das analog erhaltene Di-p-tolylchinon tritt in zwei krystallographisch verschiedenen, chemisch identischen Formen, einer gelben und einer roten, auf.

25. *Verhalten gegen Alkohole.* Auch einige primäre Alkohole lassen sich an Chinon anlagern, wenn sie in Gegenwart von Chlorzink damit erhitzt werden. Dabei findet eine ähnliche Oxydation statt wie bei der Bildung der Dianilidochinone aus Chinon und Anilinen[1]). So entsteht z. B. mit Weingeist das p-Diäthoxychinon. Als Oxydationsmittel wirkt überschüssiges Chinon:



p-Diäthoxychinon

Bei längerer Belichtung durch die Sonne (siehe oben) vermag das Chinon Alkohol zu Aldehyd zu oxydieren und in Hydrochinon überzugehen[2]):

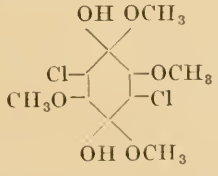
$$C_6H_4O_2 + CH_3CH_2OH = C_6H_4(OH)_2 + CH_3CHO.$$

Über Vereinigung von Chinon mit Diphenylcarbinol siehe Möhlau und Klopfer[3]).

Eine Anzahl wohlcharakterisierter Additionsprodukte aus Tetrabrom-o-chinon und Methyl- sowie Benzylalkohol erhielten C. Loring Jackson und H. C. Porter[4]).

26. *Verhalten gegen Alkoholate*[5]). Aus Kaliumäthylat und Chinon gewann Astre[6]) eine Verbindung, deren Zusammensetzung = 1 Dikaliumbenzochinon + 2 Alkohol war. Vgl. hierzu das S. 600 über die Vertretbarkeit von 2 Wasserstoffatomen des Chinons durch Metall gesagte.

Bei der Einwirkung von Kaliumphenolat auf Chloranil entsteht Dichlordiphenoxychinon. Behandelt man das Dichlordiphenoxychinon mit Natriummethylat, so werden nicht nur die Phenyle durch Methyle ersetzt, sondern es bildet sich zugleich ein Hemiacetal (Jackson und Grindley):



[1]) Knoevenagel und Bückel, B. *34*, 3993 (1901).

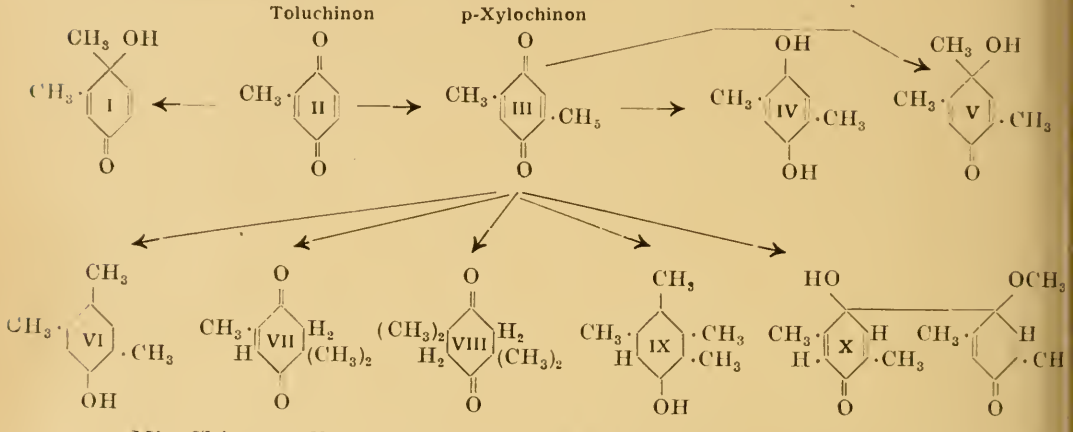
[2]) Ciamician, G. *116*, 111 (1886). [3]) Möhlau u. Klopfer, B. *32*, 2147 (1899).

[4]) C. Loring Jackson und H. C. Porter, B. *36*, 454 (1903); Am. *31*, 89 (1904); C. *1904*, I, 801; Am. *34*, 422 (1906); C. *1906*, I, 28; Am. *37*, 87 (1907); C. *1907*, I, 807; vgl. ferner über additionelle Verbindungen von o-Chinonen J. Schmidt, Über Chinone und chinoide Verbindungen, Vortragssammlung von F. B. Ahrens, S. 10, 11 und 12. [5]) Jackson und Grindley, Am. *17*, 579 (1895); C. *1895*, II, 923.

[6]) Astre, C. r. *121*, 530 (1895); vgl. a. C. r. *121*, 559 (1895).

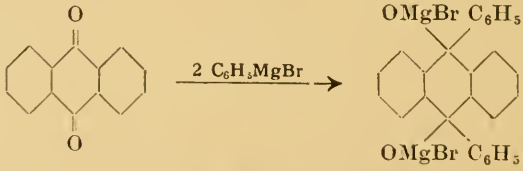
27. *Verhalten gegen Malonester.* Es sei erwähnt, daß α- und β-Naphthochinon auch mit Natriummalonester reagieren und dabei je einen Malonesterrest in den Kern aufnehmen[1]).

28. *Verhalten gegen Organomagnesiumverbindungen.* Tolu- und p-Xylochinon reagieren nach Bamberger und Blangey[2]) mit Methylmagnesiumjodid unter Bildung von Chinolderivaten. Es entstehen dabei zahlreiche Nebenprodukte, aus Toluchinon (II) abgesehen von Toluhydrochinon 3,4-Dimethylchinol (I), p-Xylochinon (III) und p-Xylohydrochinon (IV), aus Xylochinon (III) ψ-Cumochinol (V), ψ-Cumenol (VI), Dihydrotrimethylchinon (VII), Tetramethyldiketohexamethylen (VIII), Prehnitenol (IX) und Dixylochinolmonomethyläther (X):



Mit Chinon selbst wurde kein charakterisiertes Produkt erhalten.

Haller und Guyot[3]) brachten Anthrachinon mit Phenylmagnesiumbromid zur Reaktion. Hier reagierten beide Carbonyle und es entstand ein Derivat des symmetrischen p-Dihydroxyl-p-diphenyldihydroanthracens



Auch Äthylmagnesiumbromid wurde mit Anthrachinon umgesetzt[4]).

29. *Verhalten gegen Phenole.* Chinone vermögen die verschiedensten Phenole zu addieren und intensiv gefärbte Verbindungen, die sogenannten Phenochinone, zu erzeugen, die oft ausgezeichnet zur Charakterisierung dienen können[5]). Eine Chinonmolekel addiert zwei Molekeln eines einwertigen oder eine Molekel eines zweiwertigen Phenols. Ist dieses

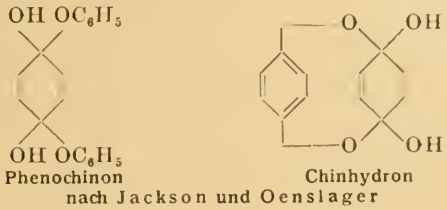
[1]) Liebermann, B. *31*, 2906 (1898); *32*, 264 (1899); vgl. B. *32*, 916 (1899), *33*, 566 (1900); Michel, B. *33*, 2402 (1900); Hirsch, B. *33*, 2412 (1900).

[2]) Bamberger u. Blangey, B. *36*, 1625 (1903); A. *384*, 272 (1911); C. *1911*, II, 1725.

[3]) Haller und Guyot, C. r. *138*, 327 (1904); C. *1904*, I, 814; vgl. Haller und Guyot, C. r. *138*, 1251 (1904); Guyot und Stachling, B. *33*, 375 (1905); C. *1906*, I, 44. [4]) L. Clarke u. P. W. Carleton, Am. Soc. *33*, 1966 (1911); C. *1912*, I, 490.

[5]) Über Phenochinone vgl. Wichelhaus, B. *5*, 248, 846 (1872); Hesse, A. *200*, 250 (1879); Nietzki, A. *215*, 129 (1882); Jackson und Oenslager, B. *28*, 1614 (1895); C. *1896*, I, 476. Siehe auch Posner, A. *336*, 108 (1904) und B. *30*, 2563 (1897); C. *1898*, II, 156.

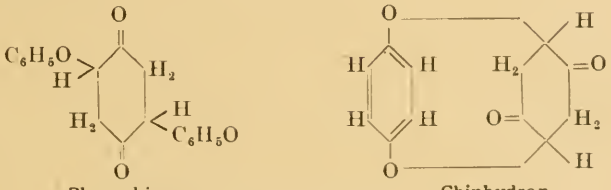
zweiwertige Phenol das zu dem entsprechenden Chinon gehörige Hydrochinon, so entsteht ein Chinhydron. Über die Konstitution der Phenochinone und Chinhydrone sind verschiedene Ansichten geäußert worden, so die von Jackson und Oenslager[1]):



Phenochinon — Chinhydron

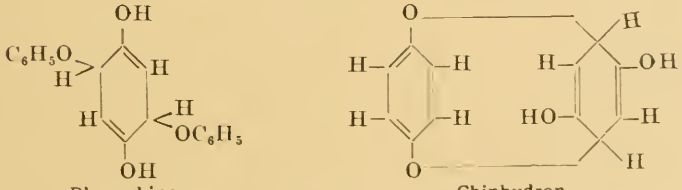
nach Jackson und Oenslager

und die von Posner[2]):



Phenochinon — Chinhydron

Ketoform



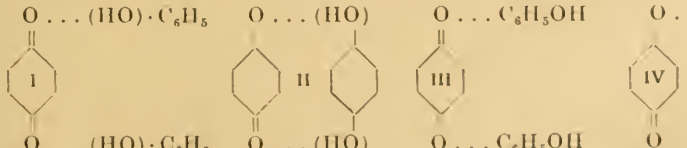
Phenochinon — Chinhydron

Enolform

nach Posner

Die Enolformen der Posnerschen Formeln für Phenochinone und Chinhydrone stehen in völligem Parallelismus mit den primär aus Chinonen und Anilinen entstehenden Produkten (siehe unten), aus denen durch Oxydation vermittels überschüssigen Chinons die Dianilidochinone gebildet werden. Doch liefern die Phenochinone bei der Oxydation nicht etwa Diphenoxychinone, und ebenso die Chinhydrone keine Phenylendioxychinone. Vielmehr zersetzen sich die ersteren, während die letzteren Chinone erzeugen.

Verschiedene Forscher haben für die Formulierung der Phenochinone und Chinhydrone die Nebenvalenzen mit herangezogen, so Willstätter und Piccard, die für Phenochinone Formel I, für Chinhydrone Formel II in Erwägung ziehen. Pfeiffer hat diese Formeln widerlegt. Nach ihm lassen sich die Chinhydrone in ihrer überwiegenden Mehrheit auf Schema III (für Phenochinon) und IV (für Chinhydron) beziehen[3]).



Phenochinon nach Willstätter und Piccard — Chinhydron — Phenochinon-schema nach Pfeiffer — Chinhydron-

[1]) Jackson u. Oenslager, B. *28*, 1614 (1895). [2]) Posner, A. *336*, 108 (1904).
[3]) P. Pfeiffer, A. *404*, 1 (1914); C. *1914*, I. 1649; A. *412*, 253 (1916); C. *1917*, I. 189.

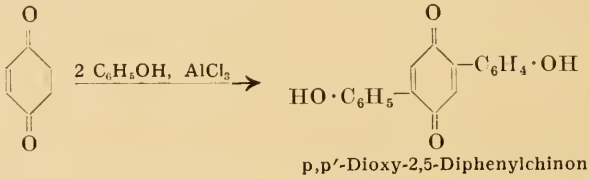
Über die Konstitution der Chinhydrone siehe Siegmund (J. pr. [2], *92*, 342 (1915); C. *1916*, I, 363 und vgl. auch J. Lifschitz, B. *49*, 2050 (1916); C. *1916*, II, 900.

Auf eine von A. Knorr[1]) angefochtene Auffassung Richters[2]) sei nur hingewiesen.

Auch Brenzcatechin, Pyrogallol und Phloroglucin lagern sich an Chinone an[3]), ebenso Oxyhydrochinon und 2,3-Dioxynaphthalin[4]).

Außer der eben besprochenen Reaktion geht auch noch eine andere, die ebenfalls den Charakter einer Addition hat, vor sich, wenn man die Vereinigung von Chinon und Phenol in der Wärme bei Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure verlaufen läßt[5]). Diese Reaktion führt im Gegensatz zu der erstenerwähnten zu ungefärbten Verbindungen, deren Konstitution noch der Aufklärung harrt.

Chinon und anscheinend auch höhermolekulare Chinone, die im chinoiden Kern noch eine reaktionsfähige Äthylengruppe haben, z. B. die Naphthochinone, lassen sich mittels Aluminiumchlorids mit Phenol wie mit Anisol (auch mit Benzol und Toluol, s. S. 616) zu Dioxydiphenylchinonen bzw. ihren Verwandten kondensieren, so das Chinon mit Phenol oder Anisol zum p,p′-Dioxy-2,5-diphenylchinon bzw. seinem Dimethyläther[6]):



p,p′-Dioxy-2,5-Diphenylchinon

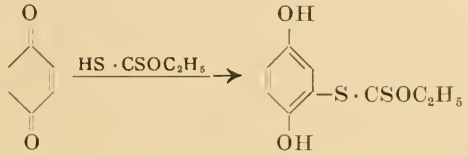
Darstellung von p,p′-Dioxy-2,5-diphenylchinon aus Chinon und Phenol. 10,8 g Chinon ($^1/_{10}$ Mol.) werden in 150 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und bei 0° mit 40 g ($^3/_{10}$ Mol.) wasserfreiem, feingepulvertem Aluminiumchlorid verrührt; hierauf wird im Verlaufe von 1 Stunde eine Lösung von 23,5 g ($^1/_4$ Mol.) Phenol in 30 ccm Schwefelkohlenstoff eingetragen. Nach 4 Stunden gießt man das schwarze Reaktionsgemenge auf Eis + 20%ige Salzsäure; die abgeschiedenen schwarzen Flocken werden abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff und Wasser gewaschen. Die scharf abgepreßte Masse wird ohne vorherige Trocknung in ca. 100 ccm kochendem Eisessig suspendiert und dann ein Überschuß von Eisenchlorid in fester Form zugegeben. Dabei verwandelt sich der schwarze Niederschlag allmählich in einen braunen, der abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen und getrocknet wird (5,8 g). Zur Reinigung wird aus Aceton, das heiß leicht, kalt ziemlich leicht löst, umkrystallisiert. In der Kältemischung fällt die Verbindung in braunroten Nädelchen aus. Sie schmilzt nicht scharf, sondern sintert von 287° ab unter Schwarzfärbung und wird erst über 327° flüssig.

Über Dissoziation von Chinhydron in wäßriger Lösung siehe Literatur[7]), ebenso über die Verwendung von Chinhydronen, z. B. Benzo-, Tolu- und Xylo-

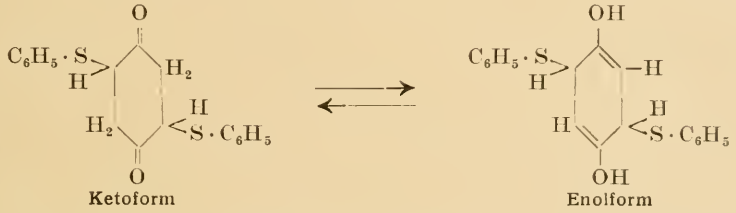
[1]) A. Knorr, B. *44*, 1503 (1911); C. *1911*, II, 201.
[2]) M. M. Richter, B. *43*, 3603 (1910); *44*, 3466 (1911).
[3]) P. de Clermont und P. Chautard, C. r. *102*, 1072 (1886).
[4]) W. Siegmund, J. pr. [2], *88*, 553 (1911); C. *1911*, II, 360.
[5]) Blumenfeld und Friedlaender, B. *30*, 1464, 2563 (1897).
[6]) Pummerer und Prell, B. *55*, 3105 (1922).
[7]) R. Luther und A. Leubner, J. pr. (n. F.) *85*, 314 (1912). — S. a. Clark, Am. *14*, 574 (1892); A. H. Torrey und H. Hardenbergh, Am. *33*, 167 (1905); C. *1905*, I, 869; F. Haber und Ruß, H. *47*, 309 (1904); C. *1904*, I, 1052; Th. Posner, A. *336*, 119 (1904); C. *1904*, II, 1295; Biltris, B. A. r. B. [3], *32*, 300 (1896), *35*, 60 (1898).

hydrochinon, zur Herstellung leicht umkehrbarer, sehr konstanter Elektroden für die Bestimmung der H-Ionenkonzentration[1]).

30. *Verhalten gegen Xanthogensäure.* Gibt man zu in Eisessig gelöstem Chinon Kaliumxanthogenat, so bildet sich Hydrochinon-xanthogenat[2]):



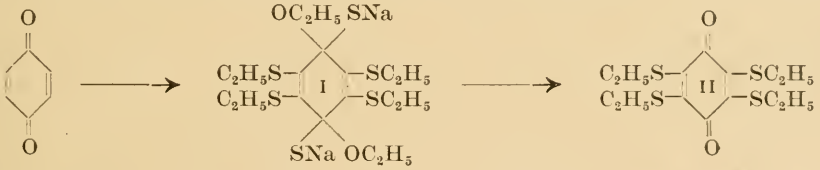
31. *Verhalten gegen Thiophenol, Mercaptane und Mercaptide.* Thiophenol wirkt nach Wichelhaus[3]) lediglich reduzierend. Nach Troeger und Eggert[4]) addiert es sich indessen an Chinon. Posner[5]) gibt dem Produkt die Doppelformel



Auch Toluchinon reagiert mit Thiophenol, nicht aber Xylochinon, Phenanthrenchinon und Anthrachinon[6]).

Mercaptane bilden mit verschiedenen Chinonen Dimercaptochinone im Sinne obiger Doppelformel, so Äthyl-, Amyl- und Benzylmercaptan mit Chinon, Benzyl-, nicht aber Äthyl- und Amyl-mercaptan, mit Toluchinon[7]).

Natriummercaptid bildet mit ätherischer Chinonlösung ein gelbes Produkt, vielleicht der Konstitution I, das mit Wasser in einen grünen, krystallinischen Körper, Tetrathioäthyl-chinon (II), übergeht[8]):



In den Nitroanthrachinonen wird durch Einwirkung von Mercaptanen bei Gegenwart von Alkali die Nitrogruppe gegen den Mercaptanrest ausgetauscht[9]).

Über Einwirkung von Mercaptanen auf anthrachinonsulfosaure Salze

---

[1]) E. Biilmann, A. ch. *15*, 109 (1920); C. *1921*, III. 1009.

[2]) D. R. P. 175070 der Badischen.

[3]) Wichelhaus, B. *5*, 248. 846 (1872).

[4]) Eggert, J. pr. [2], *53*, 482 (1896). [5]) Posner, A. *336*, 149ff. (1904).

[6]) Posner und Lipski, A. *336*, 149ff. (1904).

[7]) Posner und Lipski, A. *336*, 149 (1904): vgl. auch Tarbouriech, Bl. [3], *25*, 313 (1901). Theoretisches siehe bei A. Michael, J. pr. [2] *79*, 418 (1909); Posner, J. pr. [2] *80*, 270 (1909).

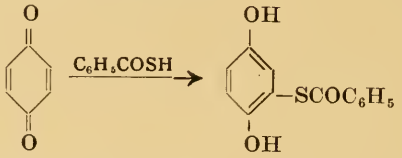
[8]) Grindley und Sammis, Am. *19*, 290 (1897); C. *1897*, I, 977.

[9]) D. R. P. 116951 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.; C. *1901*, I, 210.

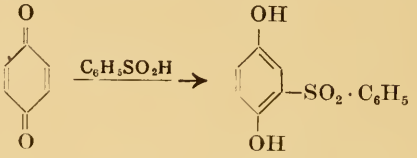
bei 100° siehe Literatur[1]), desgleichen bezüglich des Verhaltens von Aminonaphthochinon gegen o-Aminothiophenol[2]).

32. *Verhalten gegen Carbonsäuren.* Über das Verhalten der Carbonsäuren gegen Chinone ist wenig bekannt. Benzoesäure liefert mit Naphthochinon Benzonaphthon[3]).

33. *Verhalten gegen Thiobenzoesäure.* Die Thiobenzoesäure liefert dagegen Benzoylhydrochinonmercaptan[4]):



34. *Verhalten gegen Sulfinsäuren.* Benzolsulfinsäure addiert sich glatt nicht nur an p-, sondern auch an o-Chinone und ist ein ausgezeichnetes Mittel, sowohl beständige wie auch empfindliche und schnell sich zersetzende Chinone zu charakterisieren. Die Sulfinsäure liefert dabei ein Sulfon[5]):



p-Dioxydiphenylsulfon

35. *Verhalten gegen Amine.* Aus Aminen und Chinon entstehen, wie S. 541 erwähnt, substituierte Diamido-, z. B. Dianilido-chinone. Der Prozeß ist in seiner ersten Phase wohl als eine Addition des Amins an das Chinon zu betrachten nach Art der Addition von Halogenwasserstoff an Chinon. Doch ist bei den Aminen der Additionsprozeß von einem Oxydationsprozeß gefolgt, der durch überschüssiges Chinon, unter Umständen auch durch Luftsauerstoff, veranlaßt wird. Dem entspricht auch ein noch nicht erwähntes technisches Verfahren, Hydrochinone oder Chinone mit Arylaminen und Luft bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern in Arylamidochinone überzuführen[6]).

So entsteht aus Chinon und alkoholischem Dimethylamin Tetramethyldiamidochinon. Thymochinon addiert sowohl eine wie zwei Molekeln Methylamin[7]), α-Naphthochinon und Phenanthrenchinon reagieren ebenso mit Aminen[8]). Anilin, Toluidin, Methyl- und Äthylamin sowie Nitranilin reagieren alle in derselben Weise. Die Reaktion von Chinonen mit Aminophenolen verläuft ganz wie mit primären Basen[9]). Wie im ersten Teil (Seite 542) erwähnt, können Chinone auch mit Anthranilsäure[10]), sowie mit Glykokoll- und Alanin-ester[11]) reagieren. Benzochinon setzt sich mit

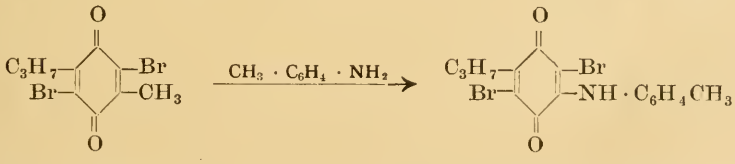
[1]) Reid, Mackolt und Miller, C. *1922*, I, 1073.
[2]) K. Stahrfoß, H. c. A. *4*, 644 (1921); C. *1922*, I, 409.
[3]) Japp und Müller, Soc. *39*, 1, 220 (1881); B. *14*, R. 1569 (1881).
[4]) D. R. P. 175070 der Badischen.
[5]) Hinsberg, B. *27*, 3259 (1894); *28*, 1315 (1895); *30*, 2803 (1897); *36*, 107 (1903); Hinsberg und Himmelschein, B. *29*, 2019, 2023 (1906).
[6]) D. R. P. 262180 Höchst; C. *1913*, II, 397 (als O-Überträger Cerchlorür).
[7]) Zincke, B. *14*, 93 (1881). [8]) Zincke, Plimpton u. Hof, B. *12*, 1641 (1879).
[9]) Zincke und Hebebrand, A. *226*, 60 (1884).
[10]) Ville und Astre, C. r. *120*, 684, 878 (1895).
[11]) E. Fischer und H. Schrader, B. *43*, 525 (1910).

2-Aminonaphthalin um[1]). Über die Einwirkung der drei isomeren Aminobenzoesäuren auf Benzo-, Tolu- und p-Xylochinon siehe Suchanek[2]), auf α-Naphthochinon Hauschka[3]), der drei isomeren Aminophenole auf α-Naphthochinon Großmann[4]), über Reaktion von Toluchinon mit Benzidin (Benzochinon reagiert mit Benzidin nicht analog) Di-o-anisidin mit α-Naphthochinon Brass[5]).

Auch halogenierte Chinone vermögen Amine anzulagern und durch Oxydation der Additionsprodukte mittels noch unveränderten Chinons in Alkyl- oder Arylamidohalogenchinone überzugehen. Zum Teil vermögen sie aber auch Halogen gegen Aminreste auszutauschen. So bildet Chloranil unter Austausch zweier paraständiger Chloratome mit alkoholischem Ammoniak, Dimethylamin oder Anilin[6]) Diamidodichlorchinon, mit 2-Aminonaphthalin Di-2-naphthylaminodichlorchinon, das 2,6-Dichlorchinon mit 2-Aminonaphthalin Di-2-naphthylaminochlorchinon[7]). Wie hieraus zu ersehen, werden nicht alle Chloratome ausgetauscht. Auch bei der Einwirkung von Aminen auf Dichlornaphthochinon wird nur ein Chloratom gegen den Aminrest ersetzt; das andere erweist sich eines solchen Austausches nicht fähig[8]).

Daß auch Oxychinone ihre Hydroxyle gegen Aminreste austauschen können, ergibt sich aus dem von Nietzki und Schmidt[9]) beobachteten Übergang von Dioxychinon in Dianilidochinon.

Besonders zu erwähnen ist das eigentümliche Verhalten des Dichlor- und Dibromthymochinons gegen Anilin-, p-Toluidin und Anisidin[10]). Die genannten Chinone tauschen nicht wie erwartet ihre beiden Halogenatome gegen Aminreste aus, sondern die Methyle:



Andere Arylamine, wie o-Toluidin und p-Xylidin, ersetzen nicht nur das Methyl, sondern auch ein Bromatom des Dibromthymochinons, während aliphatische Amine, z. B. Methylamin, ganz regulär beide Bromatome ersetzen[11]).

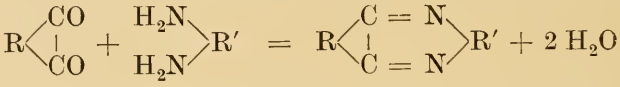
Erwärmt man Chinon mit überschüssigem Anilin statt in alkoholischer in eisessigsaurer Lösung, so entsteht neben Dianilidochinon auch Dianilidochinonanil, indem der Sauerstoff eines Carbonyls durch

[1]) D. R. P. 253091 Höchst; C. *1911*, II, 1996.
[2]) O. Suchanek, J. pr. [2], 90, 467 (1914); C. *1915*, I, 50.
[3]) R. Hauschka, J. pr. [2], *90*, 447 (1914); C. *1915*, I, 48.
[4]) E. Großmann, J. pr. [2], *92*, 370 (1915); C. *1916*, I, 371.
[5]) K. Brass und O. Papp, B. *53*, 446 (1920); C. *1920*, I, 646. — S. a. Pummerer und Brass, B. *44*, 1647 (1911); C. *1911*, II, 208.
[6]) Siehe Hesse, A. *114*, 300 (1860); Neuhöffer und Schultz, B. *10*, 1792 (1877); vgl. a. H. v. Knapp, B. *14*, 1233 (1881).
[7]) D. R. P. 253091 Höchst; C. *1911*, II, 1996.
[8]) Plagemann, B. *15*, 484 (1882).
[9]) Nietzki und Schmidt, B. *22*, 1653 (1889).
[10]) J. Hoffmann, B. *34*, 1559 (1901); O. Böters, B. *35*, 1502 (1902).
[11]) Zincke und Wülffing, B. *14*, 94 (1881).

den $=N \cdot C_6H_5$-Rest ersetzt wird[1]). Ebenso liefert z. B. Toluchinon das Dianilidotoluchinonanil[2]).

Beide Carbonyle des Chinons lassen sich in Reaktion bringen, wenn man das Chinon mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhitzt. So bildet sich z. B. aus Chinon das Azophenin oder Dianilidochinondianil[3]). Doch gibt es praktischere, nicht vom Chinon ausgehende Darstellungsmethoden für Dianile. Über Chinonimine, Chinondiimine, Indamine, Indophenole und Indaniline vgl. man R. Stoermer, dieses Handbuch Bd. II, S. 67—70.

Besonders zu erwähnen ist noch das Verhalten der o-Chinone gegenüber o-Diaminen. Wie Hinsberg[4]) sowie Körner[5]) gezeigt haben, reagieren die o-Chinone — wie Diketone überhaupt — mit o-Diaminen unter Wasseraustritt und Bildung von Chinoxalinen (Azinkondensation):

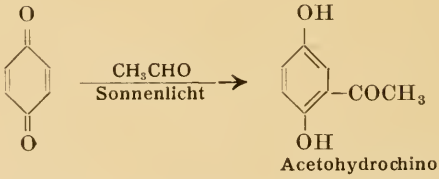


Diese Kondensation ist als Charakterisierungsmittel von Interesse. Auch Harnstoff reagiert mit Chinon[6]).

Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid lassen sich die Amine aber auch (in ganz analoger Weise wie Phenol, Anisol, Benzol und Toluol) unter Erzeugung kernsynthetischer Produkte wie p,p-Diamino-diphenylchinon anlagern[7]).

Über Einwirkung von o-Aminophenol auf Aminonaphthochinon siehe Stahrfoß[8]).

36. *Verhalten gegen Aldehyde.* Acetaldehyd und Chinon wirken bei längerer Belichtung durch die Sonne derart aufeinander ein, daß Acetohydrochinon entsteht[9]).



Acetohydrochinon

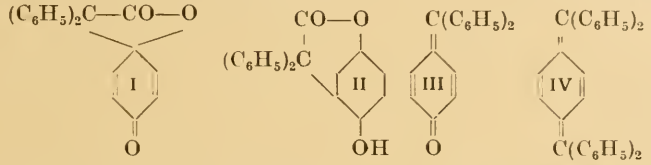
Aus Chinon und Benzaldehyd sowie Isovaleraldehyd[10]) entstehen Chinhydronderivate, aus Phenanthrenchinon und Benzaldehyd Phenanthrenhydrochinonmonobenzoat[11]).

Die Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak wurde von Japp und Willcock[12]) untersucht.

---

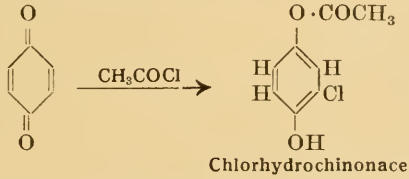
[1]) Zincke und v. Hagen, B. *18*, 786 (1885).
[2]) Zincke und v. Hagen, B. *16*, 1558 (1883).
[3]) O. Fischer und E. Hepp, B. *21*, 683 (1888).
[4]) Hinsberg, B. *17*, 318 (1884); A. *237*, 342 (1887).
[5]) Koerner, Acc. d. L. Trans. VIII, 219; B. *17*, R. 572 (1884).
[6]) Grimaldi, G. *25*, (I), 79.
[7]) Pummerer und Prell, B. *55*, 3108 (1922). — S. a. Z. ang. *35*, 580 (1922).
[8]) K. Stahrfoß, C. *1922*, I, 409.
[9]) Klinger und Kolvenbach, B. *31*, 1214 (1898).
[10]) Klinger und Standke, B. *24*, 1340 (1891).
[11]) Klinger, A. *249*, 137 (1888).
[12]) Japp und Willcock, Soc., *39*, I, 225 (1881); B. *14*, R. 1569 (1881).

37. *Verhalten gegen Ketene.* Läßt man 1 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Chinon einwirken, so entstehen β-Lactone, beim Chinon, Toluchinon, Monochlor- und m-Dichlor-chinon sehr leicht, beim Xylochinon sehr langsam und noch langsamer beim p-Dichlor- und Tri-chlor-chinon, beim Chloranil gar nicht. Beim Belichten lagert sich das β-Lacton I in das γ-Lacton der 2,5-Dioxytriphenylessigsäure um (II); beim Erhitzen liefern die β-Lactone unter CO_2-Abspaltung Chinomethane (III) oder Chinodimethane (IV)[1]):



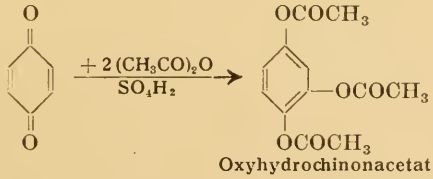
38. *Verhalten gegen Säurechloride und -anhydride.* Mit überschüssigem Sulfurylchlorid gibt Chinon in ätherischer Lösung Chinon-di- und -tetrachlorid[2]). Bei längerem Stehen der Reaktionsflüssigkeit treten weitere Veränderungen ein (siehe oben S. 532). Phosphorpentachlorid vermag Chinon in p-Dichlorbenzol zu verwandeln. Phosgen wirkt erst bei 150—160° ein, dann jedoch zersetzend[3]). Chlorsulfonsäureester zersetzt die Chinone ebenfalls völlig.

Chloride organischer Säuren, wie Acetylchlorid, erzeugen mit Chinon Ester halogenierter Hydrochinone[4]):



Chlorhydrochinonacetat

Essigsäureanhydrid wandelt Chinon bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure glatt in das Triacetat des Oxyhydrochinons um[5]):



Oxyhydrochinonacetat

Bei Gegenwart von Chlorzink ist der Reaktionsverlauf zwischen Chinon und Essigsäureanhydrid dagegen ein ganz anderer. Aus dem Chlorzink wird Chlorwasserstoff frei, der das Chinon in Chlorhydrochinon verwandelt. Dieses wird durch das Essigsäureanhydrid zu Chlorhydrochinonacetat acetyliert.

39. Über Einwirkung von Aldehydammoniak auf Chinone siehe Literatur[6]).

---

[1]) H. Staudinger und St. Bereza, A. *380*, 243 (1911); C. *1911*, I, 1822.
[2]) Peratoner und Genco, G. *24*, II, 375 (1894); B. *28*, R. 72 (1895).
[3]) Scheid, A. *218*. 195 (1883).
[4]) H. Schultz, B. *15*, 652 (1882); vgl. a. Graebes Versuche mit Tri- und Tetrachlorchinon. [5]) Thiele, B. *31*, 1247 (1898); A. *311*, 341 (1900).
[6]) P. C. Ghosh, Soc. *111*, 608 (1917); C. *1918*, I, 619.

IV. Quantitative Bestimmung der Chinone.

1. Eine titrimetrische Bestimmung des Chinons beruht auf der Tatsache, daß Chinon aus angesäuerter Jodkalilösung Jod freimacht, das mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden kann.

$$C_6H_4O_2 + 2\,HCl + 2\,KJ = C_6H_4(OH)_2 + 2\,KCl + J_2.$$

Ausführung: 0,2 g Chinon werden in 95%igem Weingeist gelöst, ein schnell hergestelltes Gemisch von 20 ccm einer 10%igen Lösung von Jodkali und 20 ccm konzentrierter Salzsäure, welches mit dem gleichen Volumen 95%igen Alkohols versetzt und abgekühlt ist, zugegeben und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Gemisch von Salzsäure und Jodkali muß erst frisch hergestellt und dann der Chinonlösung zugesetzt werden. Noch bei 0,01 g Chinon sind die Resultate genügend genau[1]).

2. Nietzki[2]) bestimmt Chinon mittels schwefliger Säure in folgender Weise:

0,1—0,5 g Chinon werden bis zur völligen Reduktion mit einer mehr als hinreichenden Menge einer Schwefligsäurelösung behandelt, deren Gehalt vorher durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung festgestellt worden ist. Zur Verhinderung eines Verlustes an Schwefeldioxyd wird die Operation in einem mit Kohlendioxyd gefüllten, gut verstopften Kolben vorgenommen. Man titriert alsdann unter Zusatz von Stärke mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung bis zur stehenbleibenden Blaufärbung und erfährt so die Menge der verbrauchten schwefligen Säure. Die Gegenwart von Hydrochinon beeinflußt die Schärfe der Bestimmung nicht im geringsten, denn dieses wirkt höchstens bei längerem Stehen auf die Jodstärke ein, während schweflige Säure dieselbe augenblicklich entfärbt. Bei Ausführung der Analyse sind die von Bunsen für die Titration der schwefligen Säure ermittelten Verdünnungsverhältnisse einzuhalten.

Die Fehler dieser Methode halten sich im allgemeinen unterhalb 1%.

Manche Chinone lassen sich nur schwer durch schweflige Säure reduzieren, so das Xylochinon, das am besten durch Erhitzen mit wäßriger schwefliger Säure in einer Sodawasserflasche auf dem Wasserbade in das entsprechende Hydrochinon verwandelt wird[3]).

3. Eine von H. Wieland[4]) ausgearbeitete Methode der Chinonbestimmung beruht auf der Tatsache, daß Jod bei Anwesenheit von Natriumbicarbonat Hydrochinon quantitativ zu Chinon oxydiert, dieses aber durch Jodwasserstoff wieder rückwärts in Hydrochinon verwandelt wird.

Ausführung: Die Analyse wird so ausgeführt, daß man das in Lösung befindliche Chinon mit wenig Zinkstaub reduziert, die farblose Lösung filtriert, einen kleinen Überschuß an Bicarbonat zusetzt und dann unter Anwendung von Stärke als Indikator mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung zurücktitriert. Hat man die Anzahl der bis zur Blaufärbung verbrauchten Kubikzentimenter Jodlösung und daraus den Gehalt der Flüssigkeit an Chinon ermittelt, so kann man unmittelbar eine Kontrolle der Bestimmung ausführen, indem man die Titrationsflüssigkeit ansäuert. Der freiwerdende Jodwasserstoff wird von dem Chinon fast momentan wieder zu Jod oxydiert, das nun mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung titriert wird.

Genaue Werte erhält man nach dieser Methode nur mit reinen Chinonlösungen. Die Methode verliert etwas an Schärfe, wenn dem Chinon andere Substanzen beigemischt sind, die neben dem Hydrochinon durch Jod oxydiert werden.

---

[1]) Valeur, C. r. *129*, 552 (1899); C. *1899*, II, 906. Vgl. auch Willstätter und Majima, B. *43*, 1171 (1910).
[2]) Nietzki, A. *218*, 128, 129 (1882).
[3]) Nietzki, A. *215*, 169 (1882).
[4]) H. Wieland, B. *43*, 715, 716 (1910).

4. Nach Willstätter und Majima[1]) verläuft die Reduktion von Chinon zu Hydrochinon mit Jodwasserstoff in saurer Lösung nicht ganz quantitativ, sondern führt zu einem Gleichgewicht. Die Bestimmung wird nur dann quantitativ, wenn man durch eine geeignete Störung des Gleichgewichts die Umsetzung vervollständigt.

Titration ätherischer Chinonlösungen mit Jodwasserstoff und Thiosulfat[2]). Die ca. 0,2—0,4-volumprozentige Lösung von Chinon in reinem Äther wird im gut geschliffenen Scheidetrichter mit 2 ccm 30%iger Jodkalilösung und 1 ccm 30%iger Schwefelsäure für je 0,2 g Chinon versetzt. Man schüttelt damit etwa 2 Minuten lang, bis die wäßrige Schicht sich während einiger Sekunden nicht mehr trübt. Nun fügt man 50—60 ccm Wasser ohne Durchschütteln hinzu (beim Durchschütteln würde der ätherischen Schicht Jodwasserstoff entzogen und die Reduktion des Chinons bei der Wegnahme von Jod mittels Thiosulfat sich nicht vervollständigen, infolgedessen etwas zu wenig Chinon gefunden werden) und versetzt sofort mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat in Portionen von je ca. 10 ccm, wobei nach jedem Zusatz kurz umgeschüttelt wird. Ist die Farbe der Ätherschicht hellrotbraun geworden, so erfolgt der Zusatz in kleineren Portionen, z. B. von 2 ccm. Wird der Äther farblos, so kommt man nicht in Gefahr, zu großen Überschuß von Thiosulfat anzuwenden. Ist aber der Äther durch Beimengungen gefärbt, so muß man am Ende Thiosulfat vorsichtig zufügen, bis keine Aufhellung mehr wahrzunehmen ist. Bewirkt ein Zusatz von 0,5 ccm keine deutliche Aufhellung, so ist das Thiosulfat schon im Überschuß. In zweifelhaften Fällen läßt man einige Tropfen der wäßrigen Schicht ab und prüft mit Jod. Auf diese Weise vermeidet man, mehr als 2 ccm Überschuß von Thiosulfat zu bekommen. Die wäßrige Schicht wird abgelassen; sie nachzuwaschen, ist unnötig. Endlich wird das Thiosulfat unter Anwendung von Stärke zurücktitriert.

5. Bestimmung der Chinone mit überschüssigem Jodwasserstoff in Kohlendioxydatmosphäre[3]). Bei einigen Chinonen, so bei Xylo- und Thymochinon verläuft die Reduktion mit Jodwasserstoff wesentlich langsamer als beim Benzochinon und erfordert längeres Schütteln, ohne doch vollständig zu werden. Es gelingt indessen, auch die homologen Chinone in Äther zu bestimmen, wenn man den Überschuß des Jodwasserstoffes vergrößert. Man nimmt dann statt 2 ccm 6 ccm 30%iger Jodkalilösung und 3 ccm 30%ige Schwefelsäure und arbeitet zur Verhütung der sonst beträchtlichen Oxydation der ätherischen Jodwasserstoffsäure mit kohlendioxydgesättigtem Äther und in Kohlendioxydatmosphäre. Auch bei Benzochinon bietet diese Arbeitsweise Vorteile.

6. Auch mit Titantrichlorid läßt sich Chinon reduzieren nach der Gleichung

$$C_6H_4O_2 + 2\,TiCl_3 + 2\,HCl \;=\; C_6H_6O_2 + 2\,TiCl_4.$$

Ausführung: Man gibt einen Überschuß gestellter Titantrichloridlösung zu und titriert den Überschuß mit Eisenalaun und Rhodankali als Indikator zurück (indirekte Methode) oder setzt eine Spur Methylenblau zu und titriert direkt[4]).

α- und β-Naphthochinon lassen sich mit Zinnchlorür quantitativ reduzieren[5]).

---

[1]) Willstätter und Majima, B. *43*, 1172 (1910).
[2]) Willstätter und Majima, B. *43*, 1172 (1910).
[3]) Willstätter und Majima, B. *43*, 1175 (1910).
[4]) E. Knecht und E. Hibbert, B. *40*, 3819 (1907); C. *1907*, II, 1709; B. *43*, 3455 (1910); C. *1911*, I, 264.
[5]) Boswell, Am. Soc. *29*, 230 (1907).

Vergleich zwischen Aldehyden, Ketonen, Ketenen und Chinonen.

(Die Ziffern bedeuten Seitenzahlen; E. = Erkennung.)

Reagens	Aldehyd	Keton	Keten	Chinon
Aldehydammoniak				625
Aldehyde			452	624
Alkalisulfit (s. a. Bisulfit)				608
Alkohole	Acetalbildung 405	Acetalbildung 405	Addition 450	617
Alkoholate				617
Amidoguanidin	E. 413	E. 413		
Amine			Addition 450	622
Ammoniak	E. v. Zuckern 475			
Benzhydrazid	E. 414	E. 414		615
as-Benzyl-phenyl-hydrazin	E. v. Zuckern 460			615
Bisulfit (Alkali-)	Anlager. 404	Anlagerung 404		607
Blausäure	Addition 407, 408. E. von Zuckern 468	Addition 407, 408		Anlagerung und gleichzeitige Reduktion 609
Brenzcatechin-Kohlensäure-Hydrazid	E. 415			
Brom s. Halogene				
p-Bromphenyl-hydrazin	E. v. Zuckern 460, v. Glucuronsäure 460			
Bromwasserstoff s. Halogenwasserstoff				
Chlordioxyd				606
Chlorieren vgl. Halogenwasserstoff				
Chlorwasserstoff vgl. Halogenwasserstoff				Addition, dann Chlorierung 603f.
Cyclopentadien				616
Diazobenzolimid				610
Diazobenzolsulfosäure	E. 403			
Diazoessigester		385		
Diazomethan		384		Pyrazolbildung 610

Reagens	Aldehyd	Keton	Keten	Chinon
Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin	418, 420	E. 419		
Dithio-carbazinsäureester	E. 415	Keine Reaktion		
Elektrolytische Oxydation				606
Feders Reagens	E. 403			
Fehlingsche Lösung	E. v. Zucker 403			
Fuchsin-schwefl. Säure	Rotfärbung 455	Keine Reaktion		Keine Reaktion 602
Gärung	E. v. Hexosen 436, 426, 463	436, 426		
Halogene				Addition 605
Halogenwasserstoff				Addition, dann Halogenierung 603f.
Hydropersulfid				605
Hydroxylamin	E. 456f.	E. 456f., 436, 439		Oximierung, Reduktion 611f.
Hydrazide				615f.
Hydrazine				615f.
Jodieren s. Halogenieren				
Jodwasserstoff				Reduktion 605
Ketene				625
Magnesiumverbindung, organische, s. Grignard				
Malonester				Addition 618
Mercaptane				621
Mercaptide				621
α-Methyl-phenylhydrazin	E. v. Aldosen 459	E. v. Ketosen 458f.		
β-Naphthyl-hydrazin	E. v. Zuckern 461f.			
Natriumalkyl		E. 380, 407		
Natriumbisulfit s. Bisulfit				
Nitrobenzalhydrazide	E. 414	E. 414		
Nitro-hydroxylaminsäure	E. 402	Keine Reakt.		
Nitrose Gase				606
Organo-Magnesiumverbindungen	382, 399, 469	381, 439, 469	452	618

Reagens	Aldehyd	Keton	Keten	Chinon
Paranitro-phenyl-hydrazin	E. 411	E. 411		
Phenole				Addition zu Phenochinon 618f.
Phenylhydrazin (s. auch Hydrazine)	E. 409	E. 409, 435, 410, v. Zucker 456f. Best. d. Carbonylzahl 411	Addition 450	615f.
o-Phenylendiamin		E. 436, 446		
Resorcin	E. 403			
Rhodanwasserstoff				? Addition, dann Hydrochinon-thiocarbonat 608
Salpetersäure	428, 466			
Säureanhydride	424	424		625f.
Säurechloride				625f.
Schwefelammonium				Bisweilen Reduktion 605
Schwefelkohlenstoff + Ätzkali		E. 416		
Schwefelwasserstoff				Reduktion 605
Schweflige Säure				Reduktion 607
Semicarbazid	E. 412	E. 412, 436, 439		
Silberlösung, ammoniakalische	E. 402, von Zuckern 455			
Silberperoxyd				Oxydation unter Bildung von Maleinsäure 606
Stickstoffwasserstoffsäure				608
Sulfinsäuren				Addition 622
Thiobenzoesäure				Addition 622
Thiophenol				621
Thioschwefelsäure				Addition 608
Thiosemicarbazid	E. 412	E. 412		
Wasser	Anlagerung 404	Anlagerung 404	Addition 450	
Xanthogensäure				Addition 621

Die Carboxylgruppe

bearbeitet von

Dr. **Theodor Posner,**

o. Professor an der Universität Greifswald.

Mit 3 Abbildungen.

Die für die eigentlichen organischen Säuren charakteristische Carboxylgruppe $-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ **ist einwertig. Sie besteht aus der zweiwertigen Carbonylgruppe, deren eine Valenz an ein Hydroxyl gebunden ist, während an der zweiten Valenz in der Regel ein organischer Rest haftet.** Die einfachen Säuren sind daher im allgemeinen auch als Verbindungen der Alkoholradikale mit Carboxyl zu betrachten. Man kann, je nachdem das Alkoholradikal primär, sekundär oder tertiär ist, primäre, sekundäre und tertiäre Säuren unterscheiden.

Die in der Carboxylgruppe vorliegende Kombination der Hydroxylgruppe mit einem stark elektronegativ beeinflußten Kohlenstoffatom bezw. mit einer ungesättigten Gruppe bewirkt, daß das Wasserstoffatom dieser Gruppe außerordentlich leicht beweglich und durch positive Elemente oder Reste vertretbar geworden ist. Alle carboxylhaltigen Verbindungen sind in Lösung mehr oder weniger elektrolytisch in H-Ionen und X·COO-Ionen gespaltet und besitzen daher den Charakter von Säuren. Man faßt sie unter der Bezeichnung „Carbonsäuren" oder auch weniger exakt als organische Säuren zusammen. Da die Kombinationen von Radikalen mit einer Carboxylgruppe durchweg einbasische Säuren sind, kommt die Ersetzbarkeit durch Metalle oder Ionisationsfähigkeit in der Tat nur dem „typischen" Wasserstoffatom, d. h. dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe zu. Die Wasserstoffatome des Alkoholradikals sind in dieser Hinsicht unwirksam. Trotzdem erstreckt sich aber auch in den Carbonsäuren die „auflockernde" Wirkung der Carbonylgruppe $>C=O$ auch auf die an das benachbarte Kohlenstoffatom des Alkylrestes gebundenen Wasserstoffatome, die dadurch leichter beweglich werden. Demgemäß ist die sog. α-Stellung, d. h. das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom mit seinen Wasserstoffatomen für andere charakteristische Reaktionen, wie Halogensubstitution oder direkte Verkettung mit Kohlenstoffatomen anderer Moleküle prädisponiert.

Theoretisch hat man die Carboxylgruppe als das Anhydrid eines unbeständigen dreiwertigen Alkohols $-C(OH)_3$ aufzufassen, den man als „Orthosäure" bezeichnet. Ester bezw. Äther solcher in freiem Zustand nicht existenzfähigen „Orthosäuren" lassen sich darstellen (vgl. S. 163, 678).

Nach neueren Untersuchungen[1]) über das optische Verhalten ist übrigens für die freien Säuren und ihre Salze, nicht aber für die Ester, eine sog. Koordinationsformel $R-C\begin{cases}O\\O\end{cases}H$ in Erwägung zu ziehen, die die Stellung des typischen Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe nicht streng fixiert.

Die Carbonsäuren besitzen die Fähigkeit, mit starken Basen Salze zu bilden, die in Lösung nicht hydrolytisch gespaltet sind. Weniger leicht als durch die Metalle wird das ionisierbare Wasserstoffatom durch Alkylreste substituiert. Die so entstehenden, den Salzen in gewisser Weise analogen Verbindungen werden als Ester bezeichnet.

Neben dieser Reihe von Reaktionen, die auf der Vertretbarkeit des Wasserstoffatoms beruht, existiert eine zweite für die Carboxylgruppe charakteristische Reihe von Reaktionen, die darauf beruhen, daß das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch negative Elemente oder Gruppen ersetzt werden kann, so in den Säurechloriden, Säureamiden und ähnlichen Verbindungen.

Da sich dies Kapitel im wesentlichen nur mit der Carboxylgruppe zu beschäftigen hat, wird man das hier Zusammengefaßte in manchen Fällen aus anderen Kapiteln dieses Werkes zu vervollständigen haben. So wird für Aminosäuren das Kapitel „Aminogruppe", für ungesättigte Säuren das Kapitel „Doppelbindung", für Darstellung von Säuren durch Oxydation das Kapitel „Oxydation" usf. von Wichtigkeit sein.

Über die Einteilung des Gebietes gibt das Inhaltsverzeichnis Auskunft.

Eine tabellarische Übersicht der Darstellungsmethoden für Carbonsäuren befindet sich am Schlusse der Abhandlung (S. 751).

I. Methoden zur Feststellung der Konstitution einer Carbonsäure.

A. Erkennung der Carboxylgruppe.

Zur Erkennung der Carboxylgruppe können beide vorher genannten Gruppen von Reaktionen dienen.

Naturgemäß bietet der Säurecharakter der Carboxylgruppe ein ganz besonders bequemes Mittel zu ihrer Erkennung wie auch zu ihrer quantitativen Bestimmung. Dennoch sind die darauf beruhenden Methoden mit Vorsicht zu gebrauchen, wie im folgenden näher ausgeführt wird.

Die Stärke der Säurenatur wird durch die elektrolytischen Dissoziationskonstanten gemessen. Diese Dissoziationskonstante k bezeichnet

[1]) Hantzsch, B. *50*, 1422 (1917).

die in Molen ausgedrückte Menge, welche in $\frac{1}{2}$ l Wasser von der Versuchstemperatur gelöst sein muß, wenn die Hälfte der Moleküle elektrolytisch dissoziiert sein soll. Um bequemere Zahlen zu erhalten, gibt man gewöhnlich den hundertfachen Wert von k (K = 100 k) an. Bei einer Temperatur von 25° sind die Werte von K für einige einfache Carbonsäuren:

Ameisensäure	0,0214	Buttersäure	0,00152
Essigsäure	0,00180	Valeriansäure	0,00150
Propionsäure	0,00134	Capronsäure	0,00138

In der Reihe der Fettsäuren ist also die Ameisensäure verhältnismäßig sehr stark, während bei den weiteren Gliedern der Reihe nur noch geringe Unterschiede vorhanden sind. Besonders geringe Dissoziation zeigen tertiäre Säuren. (Vgl. S. 644.)

Verglichen mit den starken Mineralsäuren sind die Fettsäuren sehr schwach, doch gibt es auch organische Säuren, die der Schwefelsäure an Stärke nicht wesentlich nachstehen. Die folgende Tabelle zeigt den Grad der elektrolytischen Dissoziation in $^1/_{10}$-Normallösung und für eine Temperatur von 25° in Prozenten:

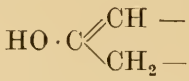
Salzsäure	91%	Weinsäure	8,2 %
Schwefelsäure	58%	Essigsäure	1,3 %
Oxalsäure	50%	Kohlensäure	0,17%

1. Salzbildung der Säuren.

In der Regel zeigen die Carbonsäuren, soweit sie wasserlöslich sind, einen ausgeprägt sauren Geschmack und reagieren sauer, d. h. sie färben blaues Lackmuspapier rot usw. Versetzt man die Lösung mit stärkeren Basen, z. B. mit Kalilauge oder Natronlauge in äquivalenter Menge, so verschwindet die saure Reaktion momentan unter Salzbildung, um einer neutralen und schließlich bei Zusatz überschüssiger Base einer alkalischen Reaktion Platz zu machen. Da die Alkalisalze der Carbonsäuren fast stets leicht löslich in Wasser sind, so gibt sich die salzbildende Natur der Carboxylgruppe bei den in Wasser unlöslichen Säuren sehr bequem dadurch zu erkennen, daß dieselben in verdünnten Basen und Ammoniak leicht löslich sind. Da die Carbonsäuren außerdem stärker sind als die Kohlensäure, so entwickeln sie CO_2 aus den Carbonaten und sind unter Aufbrausen auch in verdünnter Sodalösung löslich. Letzter Umstand ist wichtig, weil er im allgemeinen erlaubt, die Carbonsäuren von den Phenolen zu unterscheiden, welche ebenfalls sauer reagieren und in verdünnten Laugen löslich sind, ihrer geringen Ionisation wegen sich aber nicht in Soda lösen. Dementsprechend werden auch die Säuren im Gegensatz zu den meisten Phenolen aus ihren Alkalisalzen durch Kohlensäure nicht in Freiheit gesetzt.

So bequem nun diese Methode im allgemeinen zur Erkennung der Carboxylgruppe ist, so ist sie doch durchaus nicht völlig sicher. Schon die Unterscheidung von den Phenolen wird dadurch unsicher, daß der Säurecharakter der Phenolhydroxylgruppe durch die Nachbarschaft negativer Substituenten so verstärkt wird, daß derartige Phenole bezüglich der obengenannten Merkmale den Carbonsäuren völlig gleichen. So zeigen z. B. oo-Dibromphenol, oop-Trinitro-

phenol (Pikrinsäure[1])), p-Dichlor-p-dioxychinon (Chloranilsäure) und Tetraoxychinon die Sodalöslichkeit der Carbonsäuren. Ebenso sind Phenolaldehyde[2]) in Soda löslich. Aber auch bei anderen Körperklassen zeigt sich ein derartiger Säurecharakter der Hydroxylgruppe, z. B. bei den Oxylactonen[3]) vom Typus der Tetronsäure



den Hydroresorcinen[4]), den Isoxazolonen[5]) und bei manchen Oxymethylenverbindungen[6]). Ebenso verhalten sich noch die Harnsäure, die Nitrobarbitursäure und andere Verbindungen, die ebenfalls keine Carbonsäuren sind.

Auch nach der anderen Seite hin ist die Methode nicht unfehlbar. Ebenso wie gewisse Gruppen die Säureeigenschaften verstärken, so schwächen andere sie ab und können bewirken, daß trotz der Gegenwart einer Carboxylgruppe der saure Charakter einer Verbindung nicht zum Ausdruck kommt. Eine derartig wirkende Gruppe ist namentlich die Aminogruppe, und so zeigt sich denn in manchen aliphatischen Aminosäuren[7]) der Säurecharakter der Carboxylgruppe so verdeckt, daß dieselben neutral reagieren. Hier kann man allerdings den störenden Einfluß ausschalten, wenn man in die Aminogruppe einen Acetyl- oder Benzoylrest oder noch bequemer durch Einwirkung von Formaldehyd einen Methylenrest einführt[8]).

2. Esterbildung der Säuren.

Ähnlich wie die Salzbildung kann man auch die Esterbildung der Carboxylgruppe zu ihrer Erkennung benutzen. Da die Ester im allgemeinen sehr beständig (vgl. S. 723) und in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind, lassen sie sich meist leicht isolieren und rein darstellen. Von den genaueren Arbeitsbedingungen ist in einem besonderen Kapitel ausführlich die Rede, weil die Darstellung von Estern ganz vorwiegend zu präparativen Zwecken geschieht (s. S. 723). Immerhin kann namentlich die sehr bequeme Veresterung durch Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol, durch die die saure Carboxylverbindung in die indifferente Carboxäthylverbindung übergeführt wird, sehr wohl zum qualitativen Nachweis der Carboxylgruppe dienen (vgl. auch S. 643).

In den weitaus meisten Fällen wird auch diese Methode eine Unterscheidung der echten Carbonsäuren von den Phenolen erlauben, da letztere sich im allgemeinen nach dieser Methode nicht verätherm lassen, doch exi-

---

[1]) Küster, B. *27*, 1102 (1894). [2]) Pauly, A. *383*, 288 (1911).

[3]) Möller und Strecker, A. *113*, 56 (1860); Moscheles und Cornelius, B. *21*, 2603 (1888); Wislicenus und Beckh, A. *295*, 348 (1897); Spiegel, A. *219*, 1 (1883); Bredt, A. *256*, 318 (1890); Wolff, A. *288*, 1 (1895); A. *291*, 226 (1896); *315*, 149 (1901); Hantzsch, B. *20*, 2792 (1887); Anschütz, B. *36*, 468 (1903); A. *367*, 169ff., *368*, 23ff. (1909).

[4]) Vorländer, A. *294*, 253 (1897); *308*, 184 (1899); B. *34*, 1633 (1901).

[5]) Claisen und Zedel, B. *24*, 141 (1891).

[6]) Claisen, A. *297*, 14 (1897); B. *26*, 2729 (1893).

[7]) H. Meyer, M. *21*, 913 (1900).

[8]) Schiff, G. *29*, II. 285 (1899); A. *310*, 25 (1900).

stieren auch hier Ausnahmen. So lassen sich Hydroresorcine[1]), Phloroglucin[2]), sowie die Naphthole[3]) und Anthrol durch Alkohol und Salzsäure veräthern. Weniger sicher noch ist die Unterscheidung bei Verwendung von Schwefelsäure[4]).

Unterstützen kann man diese Differenzierungsmethode, indem man versucht, den erhaltenen Ester durch Kochen mit Alkali wieder zu verseifen und die zugrunde liegende Säure zurückzugewinnen (s. S. 651). Die Säureester werden auf diese Weise meist glatt gespaltet, während Phenoläther sehr indifferent gegen Alkali sind; doch existieren auch hier Ausnahmen (Pikrinsäureäther, Anthroläther u. a.[5])).

Andererseits gibt es auch echte Carbonsäuren, welche sich auf dem angegebenen Wege nicht oder nur sehr langsam verestern lassen. Es sind dies einmal gewisse Aminosäuren[6]) und gewisse orthosubstituierte aromatische Säuren, bei denen die von V. Meyer[7]) genau untersuchte und von Kehrmann aufgefundene sterische Behinderung eintritt. Aber auch aliphatische Säuren, in denen das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom gebunden enthält, wie Trimethylessigsäure, Diäthylmalonsäure u. a. lassen sich auf diese Weise nicht verestern[8]).

Alles Nähere hierüber wird später (S. 649 u. S. 723ff.) angeführt werden.

Darstellung von Säureestern. Man leitet in eine gewogene Menge absoluten Alkohols trockenes Chlorwasserstoffgas, bestimmt durch erneute Wägung die aufgenommene Menge und verdünnt mit absolutem Alkohol bis auf 3—5% HCl-Gehalt. (*Man kann auch absoluten Alkohol mit 5—10% konzentrierter Schwefelsäure versetzen. Doch wird dadurch, wie schon erwähnt, die Gefahr der Verwechslung mit andern Hydroxylgruppen vermehrt. Bei ungesättigten Säuren können andererseits bei Anwendung von Salzsäure unliebsame Nebenreaktionen eintreten.*) Die organische Säure wird mit der 5—10-fachen Menge dieses Alkohols 4 Stunden gekocht[9]) (oder auch im Rohr auf 100° erhitzt). Die Hauptmenge des Alkohols wird dann abdestilliert, der Rückstand in überschüssige verdünnte Sodalösung gegossen und eventuell ausgeäthert. Bei wasserlöslichen Estern wird die alkoholische Reaktionsflüssigkeit mit gepulverter Pottasche geschüttelt, die Salze mit Äther gefällt und die filtrierte Flüssigkeit eingedampft[10]). Die Reinigung der Ester geschieht durch Destillation.

Zur Darstellung ganz kleiner Mengen von Estern ist Diazomethan sehr empfehlenswert[11]). (Vgl. S. 727.)

---

[1]) Vorländer, A. *294*, 257 (1897).

[2]) Will, B. *17*, 2106 (1884); B. *21*, 603 (1888); Herzig und Kaserer, M. *21*, 875 (1900).

[3]) Liebermann und Hagen, B. *15*, 1427 (1882); s. a. Bistrzycki und Herbst, B. *35*, 3134 (1902).

[4]) Gattermann und Henriques, A. *244*, 72 (1888); Davis, Armstrong und Panisset, Soc. *77*, 44 (1901).

[5]) Cahours, A. *69*, 237 (1848); Salkowsky, A. *174*, 259 (1874); Liebermann und Hagen, B. *15*, 1427 (1882).

[6]) Posner, B. *38*, 2322 (1905).

[7]) Literatur siehe S. 649 Anm. 3, s. a. Rosanoff und Prager, Z. ph. Ch. *66*, 275, 292 (1909).

[8]) Vgl. Preiswerk, H. c. A. *2*, 647; C. *1920*, I, 493. Gyr, B. *41*, 4308 (1908).

[9]) E. Fischer und Speier, B. *28*, 1150, 3252 (1895); Markownikoff, B. *6*, 1177 (1873).

[10]) E. Fischer, B. *34*, 433 (1901); Curtius, J. pr. [2], *37*, 159 (1887); H. Meyer, M. *22*, 112 Anm. (1901).

[11]) v. Pechmann. Näheres siehe: Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 3. Auflage. (1916.) S. 614.

3. Amidbildung der Säuren.

Um sich von den Unsicherheiten der vorstehenden Versuche unabhängig zu machen, wird man häufig zu ihrer Ergänzung diejenigen Methoden heranziehen, die auf Ersatz des Hydroxyls in der Carboxylgruppe basieren. Bei weitem die bequemste von ihnen ist die Überführung der Carbonsäure in das Säurechlorid und, da letzteres meist schlecht zu isolieren und zu reinigen ist, weiter in das meist gut krystallisierende Säureamid oder in dessen Alkylderivate. Diese Methode ist, namentlich in Verbindung mit der Überführung des Säureamids in das Nitril, die sicherste Methode zur Erkennung einer Carboxylgruppe.

Aus dem schon erwähnten Grunde verzichtet man für den vorliegenden Zweck fast stets auf die Isolierung des Säurechlorids. Zur Überführung der Carboxylgruppe in die Säurechloridgruppe stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die später ausführlich besprochen werden (S. 733).

Darstellung von Säurechloriden und Säureamiden. Für den vorliegenden Zweck arbeitet man fast ausschließlich so, daß man die völlig trockene Säure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid (1 Mol. PCl_5 für jede Carboxylgruppe) mischt. Die Reaktion geht meist schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und muß sogar häufig durch Kühlen oder durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel (Benzol, Chloroform oder Petroläther) gemäßigt werden. Läßt sich die Säure nicht gut in völlig trockenem Zustande erhalten, so wendet man das Natriumsalz an. Nachdem durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion beendet ist, wird das als Nebenprodukt entstandene Phosphoroxychlorid, dessen Siedepunkt bei 110° liegt, bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum abdestilliert oder bei 110—120° durch einen trockenen Kohlensäurestrom abgeblasen. Der Rückstand oder bei sehr empfindlichen Säuren nötigenfalls auch das ursprüngliche Reaktionsgemisch wird durch Eintropfen in konzentriertes wäßriges oder seltener ätherisches Ammoniak direkt in das Säureamid übergeführt, das sich meist krystallinisch abscheidet (vgl. S. 735).

Noch bequemer als das Säureamid isoliert sich oft das Anilid und andere substituierte Amide, die man erhält, wenn man das Säurechlorid in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Anilin, Toluidin usw. umsetzt (vgl. S. 736). Hier fällt natürlich die gleich noch zu erwähnende Überführbarkeit in das Nitril fort.

Ebenso wie die Carbonsäuren reagieren auch hier die stark sauren Phenole. So liefert die Pikrinsäure in gleicher Weise Pikrylchlorid und Pikramid. Will man den Nachweis der Carboxylgruppe daher mit völliger Sicherheit führen, so wird man das erhaltene Säureamid noch durch Destillation mit Phosphorpentoxyd in das Säurenitril überführen (s. S. 739). Daß auch alkoholische Hydroxylgruppen und die Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone mit Phosphorpentachlorid reagieren, gibt hier weniger leicht zu Fehlschlüssen Anlaß, da man ja den eingangs erwähnten Nachweis des Säurecharakters stets zuerst ausgeführt haben wird. Da man aber das isolierte Säureamid oder Nitril gewöhnlich durch eine Stickstoffbestimmung als solches identifizieren muß und so gleichzeitig mit der Erkennung auch die quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe ausführt (S. 642), so muß in dieser Beziehung natürlich sorgfältig die Möglichkeit der erwähnten Nebenreaktionen erwogen werden (vgl. S. 734).

Die Mitwirkung der Keto- und Aldehydogruppen kann man ausschalten, wenn man an Stelle des Phosphorpentachlorids Thionylchlorid ($SOCl_2$) verwendet, das übrigens auch sonst

viele Bequemlichkeiten darbietet und eine umfassendere Verwendung verdiente. Mit Ausnahme der α-Ketosäuren ist es ziemlich für alle Fälle brauchbar (s. S. 734).

Einwirkung von Thionylchlorid auf Säuren. Man behandelt im allgemeinen 1 Gewichtsteil der Säure mit 5—10 Gewichtsteilen Thionylchlorid, das man zum Sieden bringt. Vermöge des niedrigen Siedepunktes (78°) des Thionylchlorids kann man nach beendeter Reaktion den Überschuß des letzteren mit oder ohne Anwendung von Vakuum bequem abdestillieren oder durch Zusatz von Ameisensäure[1]) unter Bildung gasförmiger Produkte zerstören, während feste oder flüssige Nebenprodukte auch bei der Reaktion nicht entstehen, nur muß man Augen und Atmungsorgane sorgfältig vor den sehr aggressiven Dämpfen des Thionylchlorids schützen.

In manchen Fällen, z. B. wenn der bei vorstehenden Methoden auftretende Salmiak unbequem wird, kann man die Säureester durch Stehenlassen und Schütteln mit starkem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in die Säureamide umwandeln, doch hat auch diese Reaktion ihre Ausnahmen (s. S. 737).

4. Kohlensäureabspaltung aus Säuren.

Carbonsäuren, in denen das neben der Carboxylgruppe stehende Kohlenstoffatom negativ substituiert ist, z. B. β-Ketosäuren, β-Dicarbonsäuren (Malonsäuren), Phenylessigsäuren, Zimtsäuren, Propiolsäuren, viele o-substituierte Benzoesäuren u. a. spalten beim Erhitzen für sich oder mit indifferenten Lösungsmitteln oder schwer flüchtigen Mineralsäuren mit wechselnder Leichtigkeit CO_2 ab. Der Eintritt dieser Reaktion kann natürlich als Beweis für das Vorhandensein einer Carboxylgruppe gelten. (Näheres hierüber s. S. 647 u. 745.)

5. Kryoskopisches Verhalten der Säuren.

Auch das kryoskopische Verhalten läßt sich zur Erkennung der Carbonsäuren heranziehen, doch dürfte die Ausführung der nötigen Bestimmungsreihen für die Praxis meist zu zeitraubend sein. Die Carbonsäuren zeigen in indifferenten Lösungsmitteln wie Naphthalin und Benzol starke Assoziation und erscheinen bei genügender Konzentration allgemein bimolekular, während die Hydroresorcine und Oxylactone (vgl. S. 634) in solchen Lösungsmitteln in einfachen Molekülen existieren[2]). Weniger bequem ist die Unterscheidung gegenüber den Phenolen. Von den letzteren zeigen die in m- oder p-Stellung negativ substituierten gleichfalls Assoziation, jedoch bietet hier der Verlauf der Kurven einen Anhalt. Während die Kurven bei den Phenolen geradlinig ansteigen, nähern sich die Werte bei den Carbonsäuren[3]) asymptotisch einem Grenzwert, der annähernd das Doppelte des Anfangswertes beträgt.

B. Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe.

1. Titration.

Die bequemste und häufigst gebrauchte Methode zur quantitativen Bestimmung der Carboxylgruppe ist die Titration. Da diese Methode auf

[1]) Meyer u. Turnau, M. *28*, 160 (1907). [2]) Vorländer, A. *294*, 257 (1897).
[3]) (und Oximen) Auwers, Z. ph. C. *18*, 595 (1895): *21*, 337 (1896); *30*, 300 (1899); *42*, 513 (1903).

der Ionisation der Carbonsäuren begründet ist, so haftet ihr die gleiche Unsicherheit an wie der analogen qualitativen Erkennungsreaktion (S. 634).

Aliphatische Aminosäuren lassen sich daher nicht titrieren[1]), wenn man nicht vorher die Aminogruppe durch Einführung eines Säurerestes oder eines Methylenrestes[2]) unschädlich gemacht hat.

Andererseits gibt es eine Anzahl von organischen Verbindungen, die, ohne Carbonsäuren zu sein, doch so stark ionisiert sind, daß sie sich wie Säuren titrieren lassen. Es sind dies hauptsächlich die folgenden: negativ substituierte Phenole, wie Pikrinsäure[3]), Oxylactone vom Typus der Tetrinsäure[4]) und Tetronsäure[5]), Hydroresorcine[6]), gewisse Pyrazolone[7]) und Isoxazolone[8]), Saccharin[9]), die Enolformen mancher Ketosäureester[10]), Oxymethylenacetessigester[11]) und schließlich gewisse substituierte Aldehyde und Ketone[12]), wie Salicylaldehyd, Monochloraceton und andere.

Abgesehen von diesen Einschränkungen kann man die Basizität einer Säure durch Titration bestimmen. Gewöhnlich titriert man mit $^1/_{10}$ normalen Maßflüssigkeiten, und zwar mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge oder Kalilauge oder mit Barytwasser. Als Indikator benutzt man zweckmäßig Phenolphthalein und titriert die saure Lösung bis zur alkalischen Reaktion, weil der Farbumschlag von farblos in rot empfindlicher ist als das Verschwinden der roten Färbung. Um scharfe Resultate zu erhalten, muß man darauf achten, daß alle verwendeten Flüssigkeiten kohlensäurefrei sind, da Kohlensäure auf Phenolphthalein schon als Säure wirkt. Das gegen CO_2 unempfindliche Methylorange läßt sich nur zur Titration stärkerer organischer Säuren verwenden und ist auch sonst nicht empfehlenswert. Bei Titrationen mit Methylorange[13]) läßt sich die scharfe Erkennung des Neutralisationspunktes wesentlich erleichtern, wenn man etwas indigschwefligsaures Natrium zusetzt. Zuweilen wird als Maßflüssigkeit auch Ammoniak gebraucht[14]); doch ist dessen Verwendung nicht sehr zweckmäßig, weil hier Phenolphthalein als Indikator versagt. Man benutzt in diesem Fall Lackmus, das aber weniger gut sichtbare Umschläge liefert als Phenolphthalein und übrigens dessen Empfindlichkeit gegen Kohlensäure teilt.

Für dunkel gefärbte Flüssigkeiten wird Alkaliblau als Indikator empfohlen[15]); doch sind nur bestimmte Sorten dieses Farbstoffes brauchbar, so die Marke: II OLA der Höchster Farbwerke.

[1]) H. Meyer, M. *21*, 913 (1900).
[2]) Schiff, G. *29*, II, 285 (1899); A. *310*, 25 (1900).
[3]) Küster, B. *27*, 1102 (1894). [4]) Knorr, A. *293*, 70 (1896).
[5]) Wolff, A. *291*, 226 (1896).
[6]) Schilling und Vorländer, A. *308*, 184 (1899).
[7]) Knorr, A. *238*, 152 (1887).
[8]) Claisen und Zedel, B. *24*, 141 (1891).
[9]) H. Meyer, M. *21*, 945 (1900); Glücksmann, Pharm. Post. *34*, 234; C. *1901*, II, 58. [10]) Knorr, A. *293*, 73 (1896).
[11]) Claisen, A. *297*, 14 (1897).
[12]) Astruc und Murco, C. r. *131*, 943 (1900); C. *1901*, I, 137.
[13]) Luther, Ch. Z. *31*, 1172 (1907); Küster, Z. a. Ch. *13*, 134 (1897).
[14]) Haitinger und Lieben, M. *6*, 292 (1885); Kehrer und Hofacker, A. *294*, 171 (1897).
[15]) Freundlich, Oe. *4*, 441; C. *1901*, II, 1094.

Zuweilen, z. B. bei hochmolekularen Fettsäuren, muß man in alkoholischer Lösung titrieren[1]).

Zur Berechnung der Basizität einer x-basischen Säure muß man natürlich das Molekulargewicht (M) der Säure kennen. Die Basizität berechnet sich, wenn man für s g Substanz a ccm $^1/_{10}$ normaler Alkalilauge zur Neutralisation gebraucht hat, nach der Formel

$$x = \frac{a \cdot M}{10000 \cdot s}.$$

Für die Titration kommt diejenige Alkalimenge in Rechnung, auf deren Zusatz in kalter Lösung nach dem Umrühren eben bleibender Farbumschlag erfolgt ist, ohne Rücksicht darauf, ob die Färbung bei längerem Stehen wieder verschwindet. Letzteres Phänomen (langsame oder zeitliche Neutralisation) tritt bei sog. Pseudosäuren (z. B. bei Imiden, Lactonen[2]) usw.) auf. Bei echten Säuren erfolgt die Neutralisation[3]) stets momentan. Die für die Basizität gefundene Zahl ist mit der Anzahl der in einem Molekül vorhandenen Carboxylgruppen natürlich nur dann identisch, wenn im Molekül nicht noch andere saure Gruppen (s. oben) vorhanden sein können.

2. Gewichtsanalyse von Metallsalzen.

Die Bestimmung der Basizität einer Säure durch Analyse irgendwelcher Metallsalze ist zunächst wieder mit derselben Unsicherheit behaftet wie alle Methoden, die auf der Ionisation der Säuren beruhen; denn diejenigen Verbindungen, die sonst ausgeprägten Säurecharakter zeigen, wie gewisse Phenole u. a. (S. 638), sind auch zur Metallsalzbildung ebenso befähigt wie die echten Carbonsäuren. Die Fähigkeit, Metallsalze zu bilden, erstreckt sich sogar noch viel weiter und ist sehr vielen Körpergruppen eigen. Dazu kommt als weitere Unsicherheit das häufige Auftreten saurer und basischer Salze, in denen die Metallmenge nicht mit der Anzahl der vertretbaren Wasserstoffatome korrespondiert. Die Analyse selbst wird häufig durch den Gehalt der Salze an Krystallwasser noch kompliziert. Außerdem lassen sich durchaus nicht von allen Säuren neutrale Salze in reinem Zustande isolieren. Die Analyse der Metallsalze ist also für den vorliegenden Zweck nur in beschränktem Maße verwendbar, und bei der Benutzung ihrer Resultate ist Vorsicht geboten.

Am besten geeignet zur Aufklärung der Basizität sind die **Silbersalze**, weil diese fast immer normal zusammengesetzt und meist wasserfrei sind. Ausnahmen gibt es aber auch hier, und zwar sowohl bezüglich des Krystallwassergehaltes[4]) als auch bezüglich des Vorkommens saurer Salze[5]).

Die **Darstellung der Silbersalze** geschieht meist durch doppelte Umsetzung (Fällung) der Alkalisalze mit Silbernitrat (oder Silbersulfat) in wäßriger, ammoniakali-

[1]) S. z. B. Holde und Schwarz, B. *40*, 88 (1907); Kanitz, B. *36*, 400 (1903); Euler, B. *40*, 4763 (1907) usw. [2]) Fulda, M. *20*, 702 (1899).

[3]) Über das Verhalten der Laktone gegen Ammoniak siehe H. Meyer, M. *20*, 717 (1899); M. *21*, 965 (1900).

[4]) Homolka, B. *19*, 1083 (1886); Schmiedeberg und Meyer, H. *3*, 433 (1879); Eckhardt, B. *22*, 276 (1889).

[5]) Thate, J. pr. [2] *29*, 157 (1884); Schmidt, Ar. *224*, 521 (1886); Jeanrenaud, B. *22*, 1281 (1889); Kohlstock, B. *18*, 1849 (1885); Feist, B. *23*, 3733 (1890).

scher oder alkoholischer Lösung, seltener durch direkte Auflösung von Silberoxyd in der Säure. Die Silbersalze sind häufig lichtempfindlich und müssen dann in Exsiccatoren aus braunem Glase getrocknet werden. Auch hygroskopische und explosive Silbersalze sind beobachtet worden.

Zur Analyse werden die Salze, nachdem eventuell das Krystallwasser bestimmt ist, gewöhnlich einfach im Tiegel verbrannt und geglüht, wobei metallisches Silber zurückbleibt, das durch vorsichtiges Lösen in Salpetersäure, Abrauchen und Glühen gereinigt wird. Bei schwefelhaltigen Salzen muß man sehr lange glühen[1]) oder das Silber titrimetrisch bestimmen[2]). Explosive Silbersalze[3]) werden durch Kochen mit Salzsäure zersetzt. Bei halogenhaltigen Salzen wird der halogenhaltige Veraschungsrückstand durch Versetzen mit konzentrierter Alkalilauge und Formaldehyd (bei Bromsilber unter Erwärmen, bei Jodsilber durch wiederholtes Aufkochen unter mehrfachem Zusetzen von Formaldehyd) in schwammiges Silber übergeführt, das ausgewaschen und gewogen wird[4]). Stets anwendbar ist Eindampfen der Substanz mit Königswasser und Bestimmung des Silbers als Chlorsilber.

Kupfersalze scheinen besonders bei Säuren brauchbar zu sein, welche basischen Stickstoff enthalten, so bei Aminosäuren und bei Pyridin- und Chinolincarbonsäuren. Die Kupfersalze sind sehr häufig krystallwasserhaltig. Auch saure[5]) Kupfersalze sind bekannt. Ebenso kennt man wohl charakterisierte Kupfersalze anderer Körperklassen (z. B. bei den Diketonen).

Darstellung von Kupfersalzen der Säuren. Dargestellt werden die Kupfersalze durch Fällung (doppelte Umsetzung mit Kupferacetat oder Kupfersulfat, ev. in ammoniakalischer Lösung[6])) oder durch Lösen von frischgefälltem, sorgfältig ausgewaschenem Kupfercarbonat, -hydroxyd oder -oxyd[7]) in der wäßrigen Säure ev. unter Kochen.

Zur Analyse werden die Salze meist einfach im Tiegel verbrannt und der Rückstand durch wiederholtes Glühen mit Ammoniumnitrat oder Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen in Oxyd CuO übergeführt. Es gibt jedoch flüchtige[8]) Kupfersalze, die sich auf diese Weise nicht analysieren lassen. Solche Salze werden erst im Rose-Tiegel im Schwefelwasserstoffstrom gelinde erhitzt, bis die organische Verbindung vertrieben ist und dann im Wasserstoffstrom geglüht. Bei löslichen Kupfersalzen kann das Kupfer natürlich auch in Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, abfiltriert und dann im Wasserstoffstrom geglüht werden. In den beiden letzten Fällen ist die Bestimmungsform Kupfersulfür Cu_2S[9]). In selteneren Fällen sind auch andere Methoden[10]), z. B. elektrolytische Fällung des Metalles, benutzt worden.

In ähnlicher Weise wie die Kupfersalze lassen sich Nickelsalze benutzen. Die Bestimmung geschieht durch Verglühen zu Nickeloxydul NiO oder durch Reduktion zu Metall im Wasserstoffstrom.

Auch Zinksalze sind namentlich für aliphatische Säuren häufig benutzt und analog dargestellt worden. Zur Analyse wird am besten mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht (keinen Platintiegel verwenden!) und vorsichtig bis zum Glühen weiter erhitzt[11]). Die Bestimmungsform ist Zinkoxyd ZnO.

---

[1]) Salkowski, B. *26*, 2497 (1893).

[2]) Neuberg und Neimann, B. *35*, 2050 (1902).

[3]) Sedgwick und Collie, Soc. *67*, 407 (1895); Bernthsen und Bender, B. *16*, 1809 (1883). [4]) Vanino, B. *31*, 1763 (1898).

[5]) Boeseken, Rec. *12*, 253 (1893); Pinner, B. *33*, 1227 (1900) u. a. m.

[6]) Eichengrün und Einhorn, A. *262*, 155 (1891).

[7]) Liebermann und Kühling, B. *24*, 410 (1891).

[8]) Walker, B. *22*, 3246 (1889); Claisen, A. *277*, 170 (1893); Combes, C. r. *105*, 870 (1887); Kinzel, P. C. H. *43*, 37 (1902).

[9]) Über die Genauigkeit dieser Methode s. Uhl, B. *23*, 2153 (1890).

[10]) Vaillant, Bl. [3], *15*, 518 (1896); Wedel, A. *219*, 100 (1883); La Coste und Michaelis, A. *201*, 210 (1880). [11]) v. Ritter, Fr. *35*, 311 (1896).

Blei-, Magnesium-, Calcium- und Bariumsalze werden durch Fällung mit Hilfe eines löslichen Salzes oder durch Lösen der Carbonate (beim Blei auch des Oxyds) in der wäßrigen Säure gewonnen. Magnesium (und zuweilen Calcium) wird durch einfaches Verglühen als Oxyd MgO, die übrigen Metalle durch Verglühen und wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Sulfate bestimmt.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze sind fast stets leicht löslich in Wasser. Sie werden daher entweder durch exaktes Neutralisieren der Säure, oder, wenn diese unlöslich in Wasser ist, durch Schütteln überschüssiger Säure mit Alkalicarbonatlösung oder Ammoniak und Eindampfen der filtrierten Lösung bis zur Krystallisation dargestellt. Das Ammoniak wird durch Destillation mit Kalilauge, Auffangen in überschüssiger, titrierter Säure und Rücktitration mit Hilfe von Methylorange bestimmt. Die fixen Alkalien werden nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfate geglüht und gewogen.

Faktorentafel.

Gewogen	Gesucht	Faktor	Logarithmus	Gewogen	Gesucht	Faktor	Logarithmus
AgCl	Ag	0,7527	87665	MgO	Mg	0,6036	78073
$BaSO_4$	Ba	0.5886	76981	$MgSO_4$	Mg	0,2023	30600
CaO	Ca	0,7149	85427	Na_2SO_4	Na_2	0,3243	51092
$CaSO_4$	Ca	0,2947	46932	NiO	Ni	0,7858	89532
CuO	Cu	0,7990	90255	$PbSO_4$	Pb	0,6829	83438
Cu_2S	Cu	0,7985	90227	ZnO	Zn	0,8035	90496
K_2SO_4	K_2	0,4491	65231				

3. Bestimmung der Leitfähigkeit.

Die genaueren Angaben über die Ausführung von Leitfähigkeitsbestimmungen finden sich in dem entsprechenden Kapitel dieses Buches (Bd. I, S. 900). Hier möge nur gesagt werden, inwieweit diese Methode zur Ermittelung der Basizität von Säuren dienen kann (vgl. Bd. I, S. 912). Da die Methode die Ionisation der Säuren oder ihrer Salze mißt, so ist sie mit den schon mehrfach erwähnten Unsicherheiten (s. S. 634) behaftet, d. h. sie erlaubt vor allen Dingen nicht, stark saure Phenolhydroxyle von Carboxylgruppen zu unterscheiden. Im übrigen bietet die Messung der Leitfähigkeit von Natriumsalzen ein vorzügliches Mittel zur Bestimmung der Basizität der betreffenden Säure.

Da die meisten Natriumsalze in Wasser löslich sind, auch wenn den freien Säuren diese Eigenschaft abgeht, so kann die Leitfähigkeitsbestimmung der Natriumsalze ziemlich allgemein angewendet werden[1]). Vorbedingung ist nur, daß die Säure stark genug ist, um ein neutral reagierendes, nicht erheblich hydrolytisch spaltbares Salz zu liefern; diese Vorbedingung ist erfüllt, wenn die Säure mit Barytwasser und Phenolphthalein einen scharfen Farbenumschlag gibt.

[1]) Ostwald, Z. ph. C. *1*, 74 (1887); *2*, 564 (1888) (Beschreibung der Methode und der Apparate); *2*, 901 (1888); Walden, ibid. *1*, 529 (1887); *2*, 49 (1888); s. a. Thiel und Roemer, ibid. *63*, 711 (1908).

Ermittelung der Leitfähigkeit. Man neutralisiert eine beliebige Menge der zu prüfenden Säure mit $^1/_{32}$ n-Natronlauge und mißt bei 25° die Leitfähigkeit der Lösung unmittelbar und nach dem Verdünnen auf das 32fache. Der Unterschied, dividiert durch 10, ergibt die Basizität der Säure (vgl. Bd. I, S. 912).

Über die Leitfähigkeit der freien Säuren wird noch an anderer Stelle (S. 644) gesprochen werden.

4. Bestimmung durch Veresterung.

Es ist bereits oben (S. 634 ff.) gezeigt worden, wie und mit welchen Beschränkungen man die Veresterung zur Erkennung der Carboxylgruppe benutzen kann. Bestimmt man durch Untersuchung des entstandenen Esters die Anzahl der eingetretenen Alkylgruppen, so hat man damit, natürlich wieder unter den erwähnten Einschränkungen, die Anzahl der Carboxylgruppen bestimmt.

Da sich gewisse Säuren nach der angegebenen Methode nicht verestern lassen (vgl. S. 635), so kann man in solchen Fällen auch die Säure in ihr Chlorid überführen (s. S. 636) und dieses mit dem betreffenden Alkohol umsetzen (s. S. 727). Letztere Reaktion erfolgt meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, andernfalls durch kurzes Erhitzen. Einige wenige Säurechloride[1]) versagen indessen auch hier. Die präparativ so vorzügliche Veresterungsmethode mit Dimethylsulfat[2]) ist hier nicht zu empfehlen, weil sie auch phenolische und alkoholische Hydroxyle sowie Aminogruppen alkyliert.

Die Anzahl der eingetretenen Alkylgruppen bestimmt man entweder durch Elementaranalyse oder nach der Zeiselschen Methode[3]) der Methoxyl- oder Äthoxylbestimmung. Letztere Methode, die in dem Abschnitt „Methoxylgruppe" ausführlich behandelt wird, ist für die Zwecke der gewöhnlichen Basizitätsbestimmung zu umständlich, erstere nicht immer sicher genug, weil bei hochmolekularen Säuren der Eintritt eines Methyls oder Äthyls die prozentuale Zusammensetzung zu wenig beeinflußt. In der Praxis bevorzugt man daher fast stets die folgende Methode.

5. Bestimmung durch Überführung in das Amid.

Wenn man eine Carbonsäure nach den bereits erwähnten (S. 636 ff.) und später (S. 735) ausführlich zu besprechenden Methoden über das Säurechlorid in das Amid oder Anilid umwandelt, so kann man fast immer durch eine einfache Stickstoffbestimmung die Anzahl der eingetretenen Aminogruppen und damit die Basizität der Säure feststellen. Auch hier ist natürlich an die Möglichkeit einer Verwechslung mit phenolischem Hydroxyl zu denken, und man kann daher, um ganz sicher zu gehen, eventuell das Säureamid noch in das Nitril umwandeln (s. S. 738) und in diesem durch Stickstoffbestimmung ebenfalls die Anzahl der Nitrilgruppen feststellen (vgl. S. 636). Die Möglichkeit von Nebenraktionen vorhandener Carbonylgruppen oder alkoholischer Hydroxylgruppen muß in Betracht gezogen werden. Hierüber gilt das früher (S. 636) Gesagte.

[1]) Symm. Trichlorbenzoylchlorid und 2,3,4,6-Tetrabrombenzoylchlorid. Sudborough, Soc. *65*, 1030 (1894); *67*, 597 (1895); B. *27*, 3155 Anm. (1894).

[2]) Ullmann und Wenner, B. *33*, 2476 (1900); Graebe und Aders, A. *318*, 365 (1901). [3]) Zeisel, M. *6*, 989 (1885); *7*, 406 (1886).

6. Indirekte Methoden.

In solchen Fällen, wo die bisher erwähnten Methoden aus irgendeinem Grunde versagen, namentlich wenn eine Säure zu stark gefärbt ist, um sich titrieren zu lassen, können einige indirekte Methoden zur quantitativen Carboxylbestimmung benutzt werden.

Diese beruhen fast alle darauf, daß die Carbonsäure irgendeine schwächere gasförmige Säure aus ihren Salzen austreibt und das frei gewordene Gas bestimmt wird. Sehr viel benutzt werden diese Methoden in der Praxis nicht. Die Sicherheit dieser Methoden ist etwa die gleiche wie bei der Titration, d. h. im allgemeinen erlauben sie die Unterscheidung echter Carbonsäuren von Phenolen, doch wirken auch hier manche substituierte Phenole[1]) wie echte Säuren.

a) Quantitative Bestimmung der durch Säuren aus Carbonaten ausgetriebenen Kohlensäure. Die beste Ausführungsform ist die, daß man in einem geeigneten Apparat[2]) feinverteiltes Bariumcarbonat mit Wasser und einer gewogenen Menge der Carbonsäure kocht und die entbundene Kohlensäure mit Hilfe eines gereinigten Luftstromes erst durch mehrere Chlorcalciumröhren und dann in einen Absorptionsapparat leitet.

b) Weniger bequem ist es, die gewogene Menge der Carbonsäure auf schwefelwasserstoffgesättigte Kalium- oder Natriumsulfhydratlösung einwirken zu lassen und die gebildete Schwefelwasserstoffmenge nach Art der Victor Meyerschen Dampfdichtebestimmung volumetrisch[3]) oder durch Absorption in Kalilauge, Neutralisation mit Essigsäure und Titration jodometrisch[4]) zu bestimmen. Da die Methode[5]) in der Praxis nur wenig gebraucht wird, mag diese kurze Andeutung genügen.

c) Eine andere in der Praxis wenig gebräuchliche Methode[6]) beruht darauf, daß selbst ganz schwache organische Säuren aus einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat Jod ausscheiden, und zwar nach der Gleichung

$$5\,KJ + KJO_3 + 6\,X\cdot COOH = 6\,X\cdot COOK + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Das abgeschiedene Jod liefert mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung Sauerstoff nach der Gleichung

$$J_2 + 2\,KOH + H_2O_2 = 2\,KJ + 2\,H_2O + O_2.$$

Die Menge des Sauerstoffs wird volumetrisch[7]) bestimmt oder das Jod direkt titriert[8]). Sehr genaue Resultate liefert die Methode nicht, weil bei schwachen organischen Säuren die Jodabscheidung noch nach 12 Stunden durchaus nicht immer beendet ist; jedoch genügt die Genauigkeit für die Zwecke der Basizitätsbestimmung.

---

[1]) Fuchs, M. *11*, 363 (1890).

[2]) Goldschmidt und v. Hemmelmayr, M. *14*, 210 (1893); Vohl. B. *10*, 1807 (1877); Jehn, B. *10*, 2108 (1877).

[3]) Die Hälfte des gefundenen H_2S-Volumens gibt das Volumen des durch Metall ersetzbaren Carboxylwasserstoffs. 1 ccm Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm 0,0000896 g. Vgl. Tabelle in der Arbeit von Baumann, Z. ang. *1891*, 210.

[4]) Das Gewicht des verbrauchten Jods, dividiert durch 253, gibt das Gewicht des durch Metall ersetzbaren Carboxylwasserstoffs.

[5]) Fuchs, M. *9*, 1132, 1143 (1888); *11*, 363 (1890); H. Meyer und Krczmar, M. *19*, 715 (1898). [6]) Kux, Fr. *32*, 129 (1893); Baumann, Z. ang. *1891*, 203.

[7]) Das Sauerstoffvolumen ist gleich dem Volumen des durch Metall vertretbaren Carboxylwasserstoffs. Berechnung s. Fußnote 3. [8]) Gröger, Z. ang. *1890*, 353, 385.

d) Nach einer weiteren recht gut brauchbaren Methode[1]) wird eine gewogene Menge der Carbonsäure in 93%igem Alkohol mit überschüssigem Kaliumhydroxyd abgesättigt, der Alkaliüberschuß mit Kohlensäure gefällt und die filtrierte Lösung eingedampft. Das zurückbleibende Kaliumsalz der Carbonsäure liefert beim Kochen mit 10%iger Salmiaklösung die äquivalente Menge Ammoniak, die im Destillat titrimetrisch festgestellt wird. Die Methode fordert die Anbringung mehrerer Korrekturen und gibt anscheinend nur für schwache Fettsäuren gute Resultate.

C. Bestimmung der Stärke organischer Säuren.

1. Die bequemste und genaueste Methode zur Bestimmung der Affinität (Stärke) einer Säure ist die elektrische. Man mißt (am besten bei 25°) in einer Reihe von Verdünnungen das Leitvermögen der betreffenden Säure (I. Bd., S. 900). Die Messung ergibt das „spezifische Leitvermögen", dessen Wert meist sehr klein und von der Verdünnung stark abhängig ist. Handlichere Werte erhält man, wenn man den Wert auf eine Konzentration von einem Grammolekül im Kubikzentimeter umrechnet, indem man ihn mit 1000 v multipliziert, wobei v die Anzahl Liter angibt, in denen ein Grammolekül Säure gelöst ist. Den so erhaltenen Wert Λ nennt man das „molekulare Leitvermögen". Die Werte Λ nehmen mit steigender Verdünnung zu und nähern sich schließlich einem Grenzwert, der indessen einer direkten Bestimmung in den seltensten Fällen zugänglich ist. Dieser Grenzwert, das molekulare Leitvermögen bei unendlich großer Verdünnung (Λ_∞), läßt sich indirekt bestimmen. (Sein Temperaturkoeffizient beträgt 1,5% pro Grad.[2])) (Näheres s. I. Bd., S. 909.) Das Verhältnis $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ gibt den „Dissoziationsgrad" der Säure bei der untersuchten Verdünnung an. Aus dem Massenwirkungsgesetzt folgt, daß

$$\frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)v} = \text{Konst}$$

ist. Die Konstante K (die „Dissoziationskonstante") ist ein direktes Maß für die Affinität oder Stärke der Säure. Für die organischen Säuren, ausgenommen die allerstärksten (Trichloressigsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure und einige Sulfosäuren), läßt sich K auf dem angegebenen Wege schnell und sicher finden. Obige Formel gilt auch für die zweibasischen Säuren solange $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ unter 0,5 bleibt, d. h. solange weniger als die Hälfte der Säure dissoziiert ist. Bis dahin dissoziiert die Säure fast ausschließlich nach dem Schema

$$H_2Ac = HAc' + H',$$

also wie eine einbasische Säure, so daß obige Gleichung ohne weiteres anzuwenden ist (v ist auch hier die Anzahl Liter, in denen ein Grammolekül Säure gelöst ist).

Die Dissoziationskonstanten[3]) sind für zahlreiche organische Säuren

[1]) Mc. Ilhiney, Am. Soc. *16*, 408, Ref. C. *1894*, II, 302.

[2]) Lundén, J. ch. ph. *5*, 145; Ref. C. *1907*, I. 1801.

[3]) Ostwald, Z. ph. C. *3*, 170, 241 (1889); Bethmann, Z. ph. C. *5*, 385 (1890); vgl. Walden, Z. ph. C. *8*, 433 (1891).

bestimmt worden und stehen in engem Zusammenhang mit der Konstitution der Säuren. (Näheres siehe I. Bd., S. 910.)

2. Die relative Affinitätsgröße der Säuren läßt sich auch noch durch Bestimmung der in der Zeiteinheit durch die Säuren invertierten Menge von Rohrzucker[1]), sowie kolorimetrisch mit Hilfe des als Indikator wirkenden m-Oxyanthrachinons[2]) ermitteln, doch stimmen die nach letzterer Methode erhaltenen Resultate nicht mit denen der Leitfähigkeitsmessungen überein.

D. Konstitutionsbestimmung organischer Säuren.

Obwohl man bei komplizierteren Säuren ebenso wie bei allen anderen Verbindungen die Konstitution gewöhnlich nur aus der synthetischen Bildungsweise mit Sicherheit ableiten kann; existieren doch auch einzelne andere Methoden, die in gewissen Fällen Aufschluß über die Struktur von Carbonsäuren geben können.

1. Zunächst kann man bei einbasischen aliphatischen Säuren durch Bestimmung der Esterifizierungsgeschwindigkeit[3]) feststellen, ob das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch zwei Wasserstoffatome (primäre Säuren), ein Wasserstoffatom (sekundäre Säuren) oder gar keines (tertiäre Säuren) mehr besitzt. Um für die verschiedenen Säuren vergleichbare Zahlen zu bekommen, muß man stets denselben Alkohol zu Veresterung anwenden, und zwar nimmt man Isobutylalkohol. Eintretende Phenylgruppen verkleinern die Esterifizierungskonstante der Essigsäure in stark zunehmendem Maße[4]). (Über den Einfluß der Konstitution auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit aromatischer Säuren s. S. 649.)

Man bestimmt die Anfangsgeschwindigkeit, d. h. diejenige Säuremenge (in Prozenten der gesamten angewendeten Menge), welche bei der Einwirkung von molekularen Mengen Säure und Alkohol bei 155° am Ende der ersten Stunde esterifiziert ist, und den Grenzwert, der durch 200stündiges (bei tertiären Säuren 480stündiges) Erhitzen auf 155° erreicht wird, doch ist die Ermittelung der Anfangsgeschwindigkeit von besonderer Bedeutung. Die Beurteilung der Resultate geht aus folgender Zusammenstellung der Werte hervor.

		Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
Primäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	30,86—44,36	67,4—70,9
	$C_nH_{2n-2}O_2$	43,0	70,8
	$C_nH_{2n-8}O_2$	40,3—48,8	72,0—73,9
Sekundäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	21,5—29,0	69,5—73,7
	$C_nH_{2n-2}O_2$	12,1	72,1
	$C_nH_{2n-10}O_2$	11,6	74,6
Tertiäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	3,5—8,3	72,7—74,2
	$C_nH_{2n-2}O_2$	3,0	69,3
	$C_nH_{2n-4}O_2$	8,0	74,7
	$C_nH_{2n-8}O_2$	6,2—8,6	72,6—76,5

[1]) Ostwald, J. pr. [2], *29*, 385 (1884).

[2]) Lellmann und Schliemann, A. *270*, 204 u. 208 (1892).

[3]) Menschutkin, *ЖК 13*, 573; Ref. B. *15*, 248 (1882); A. *195*, 334 (1879); *197*, 193 (1879); vgl. Schwab, Rec. *2*, 64 (1883); Reicher, ibidem 308.

[4]) Gyr, B. *41*, 4308 (1908).

Zur **Ausführung der Bestimmung** stellt man sich ein Gemisch von gleichen Molekülen der zu untersuchenden Säure und Isobutylalkohol (beide wasserfrei) her (ca. 2 g genügen). Von diesem äquivalenten Gemisch werden gewogene Mengen in dünnwandigen Röhren von etwa 1 ccm Inhalt (s. Abb. 23), die bei C und c zugeschmolzen werden, zum Teil 1 Stunde lang, zum Teil 200 (bez. 480) Stunden mit Hilfe eines Thermostaten in in einem Glycerin- oder Paraffinbad auf 155° erhitzt. Die gereinigten Röhrchen werden in einer verschlossenen dickwandigen Flasche durch Schütteln zertrümmert, der Inhalt in 50 ccm neutralisiertem Alkohol unter Zusatz von etwas Phenolphthalein gelöst und mit Barytwasser titriert. Meist genügt es, die Anfangsgeschwindigkeit zu bestimmen, indem man mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure eine Stunde auf dem kochenden Wasserbade oder auf 15° im Thermostaten erhitzt[1]). Für Dicarbonsäuren ist die Methode nicht verwendbar.

2. Rückschlüsse auf die Konstitution einer Säure kann man auch häufig aus ihrer Leitfähigkeit machen (s. S. 644).

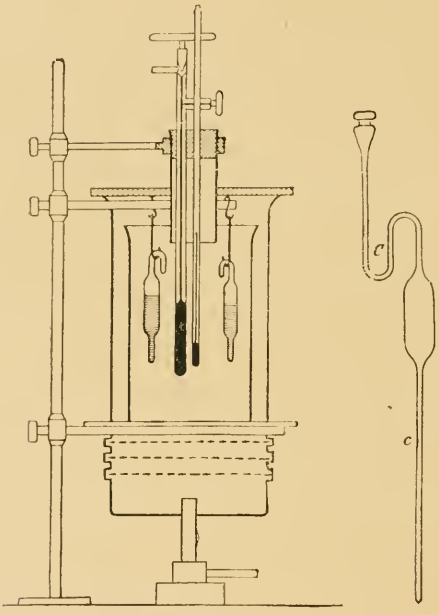


Abb. 23.

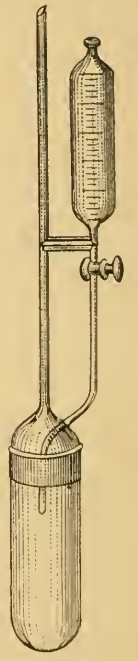


Abb. 24.

3. Eine bequeme Unterscheidung der primären oder sekundären Säuren von den tertiären bietet der Umstand, daß nur Säuren, welche neben der Carboxylgruppe am selben Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom besitzen, mit Brom und rotem Phosphor das Bromid einer gebromten Säure liefern[2]).

Darstellung der bromierten Ester. In einem zylindrischen Glase, in dessen aufgeschliffenem Helm zweckmäßig Kühlrohr und graduierter Tropftrichter eingeschmolzen sind, (s. Abb. 24) wird ein inniges Gemisch der trockenen Carbonsäure mit trockenem roten Phosphor so langsam und eventuell unter Kühlung mit Brom versetzt, daß möglichst keine Bromdämpfe fortgehen und schließlich so lange auf dem Wasser-

[1]) Sudborough, Soc. *73*, 81 (1898); *87*, 1841 (1905); *91*, 1033 (1907).

[2]) Auwers und Bernhardi, B. *24*, 2210 (1891); V. Meyer und Auwers, B. *23*, 294 (1890); Auwers und Jackson, B. *23*, 1601, 1609 (1890); Reformatzky, B. *23*, 1594 (1890); s. a. Willstätter, B. *28*, 659 (1895).

bad erhitzt, als noch Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Man setzt die berechnete Menge Brom (für jede Carboxylgruppe 3,7 Mol.[1]) zu, ergänzt aber eventuelle Verluste so, daß der Apparat nach ½stündigem Erhitzen noch mit roten Bromdämpfen erfüllt ist. Die Reaktion ist bei Verarbeitung von 10—20 g Säure meist nach einigen Stunden, bei Dicarbonsäuren aber erst nach 10—20 Stunden beendet. Das nach dem Verjagen des überschüssigen Broms zurückbleibende Säurebromid wird gewöhnlich mit dem Zwei- bis Dreifachen der berechneten Menge absoluten Alkohols in den gebromten Ester übergeführt, der durch Wasserzusatz abgeschieden und durch Destillation gereinigt wird. Für jede Carboxylgruppe, zu der ein α-ständiges Wasserstoffatom vorhanden ist, tritt ein Atom Brom ein[2]), doch nehmen die Bernsteinsäure und ihre Alkylderivate nur ein Atom Brom auf. Die hier entstehenden bromierten Säuren lassen sich zuweilen noch für nähere Konstitutionsbestimmungen verwenden[3]).

4. Ist in einer Fettsäure mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen, an einem Kohlenstoff nur ein einziges Wasserstoffatom vorhanden, so wird letzteres bei 14tägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Hydroxyl oxydiert, während normale Fettsäuren gespaltet werden[4]).

5. Die Konstitution einer Säure $R \cdot COOH$ läßt sich auch manchmal so aufklären, daß man aus ihrem Kalksalz mit benzoesaurem oder essigsaurem Kalk das Keton $R \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $R \cdot CO \cdot CH_3$ darstellt (s. den Abschnitt über die Ketogruppe) und durch Oxydation spaltet (vgl. S. 672). Hierbei entsteht Benzoesäure bez. Essigsäure und daneben, wenn R normal ist, wiederum eine normale Säure. Ist R das Radikal eines Isoalkohols, so entsteht eine Isosäure, ist es sekundär, so entsteht ein Keton, und ist es tertiär, so erleidet es selbst Spaltung[5]).

6. Gewisse Rückschlüsse auf die Konstitution einer Säure kann man auch aus ihrer Beständigkeit gegen Erhitzung machen. Je stärker das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom mit negativen Substituenten belastet ist[6]), um so leichter spaltet die Säure CO_2 ab, während positive Substituenten an der gleichen Stelle die Beständigkeit erhöhen. (Näheres siehe S. 745.)

7. In den Oxysäuren läßt sich die relative Stellung von Hydroxyl und Carboxyl ziemlich leicht erkennen. α-Oxysäuren zerfallen beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure leicht in Ameisensäure (vgl. S. 746) und Aldehyde oder Ketone; bei der Destillation liefern sie bimolekulare Anhydride, wenn an dem α-Kohlenstoff noch ein Wasserstoff steht, sonst bleiben sie unzersetzt[7]). β-Oxysäuren spalten bei der Destillation oder beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure die Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoff der benachbarten Gruppe als Wasser ab und liefern ungesättigte Säuren oder deren Halogenwasserstoffadditionsprodukte[8]). Eine Ausnahme bilden die α-Dialkyl-β-oxybuttersäuren, die in Aldehyd und Säure zerfallen.

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(R)_2 \cdot COOH = CH_3 \cdot CHO + (R)_2CH \cdot COOH.$$

[1]) 1 ccm Brom = 3,18 g.

[2]) Vgl. Crossley und Le Sueur, Soc. *75*, 161 (1899); *77*, 83 (1900).

[3]) Crossley und Le Sueur, Soc. *75*, 161 (1899); *77*, 83 (1900); Mossler, M. *29*, 69 (1908). [4]) Bredt, B. *14*, 1785 (1881); *15*, 2318 (1882); *32*, 3661 (1899).

[5]) Popoff, B. *5*, 38 (1872); Wagner, J. pr. [2], *44*, 300 (1891).

[6]) Ceresole, B. *15*, 1327, 1871 (1882); Fittig, A. *195*, 169 (1879); Kolbe, J. pr. [2], *5*, 429 (1872); Otto, B. *18*, 159 (1885).

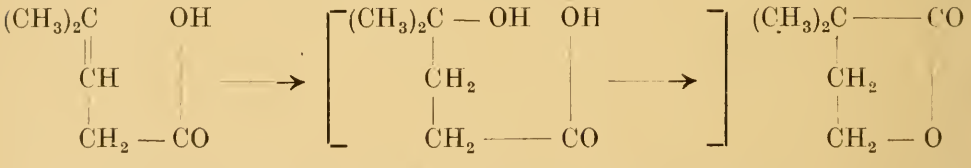
[7]) Über ihre Leitfähigkeit s. Magnanini, G. *22*, I, 541 (1892).

[8]) Burton, Am. *3*, 395 (1881); Schnapp, A. *201*, 65 (1880); Erlenmeyer, B. *14*, 1318 (1881); s. a. Schroeter, B. *40*, 1590 (1907); Rupe und Busolt, ibidem 1538.

γ-Oxysäuren sind äußerst unbeständig; sie spalten meist schon in der Kälte, sofort aber beim Erhitzen Wasser ab und bilden innere Anhydride, die Lactone. Die δ-Oxysäuren verhalten sich analog, sind aber etwas beständiger. Ähnlich verhalten sich o-Oxyphenylessigsäuren, o-Oxyphenylpropionsäuren und o-Oxyzimtsäuren. Die o- und p-Phenolcarbonsäuren spalten mit Säuren CO_2 ab und liefern Phenole[1]), während sich die m-Oxysäuren mit konzentrierter Schwefelsäure zu Oxyanthrachinonen kondensieren[2]). Die o- und p-Phenolcarbonsäuren unterscheiden sich folgendermaßen: erstere sind leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht löslich in kaltem Chloroform und geben intensive blaue bis violette Eisenchloridreaktion, letztere sind unflüchtig mit Wasserdämpfen, unlöslich in Chloroform und geben mit Eisenchlorid keine oder höchstens gelbe bis rote Färbungen.

8. Die Konstitutionsbestimmung ungesättigter Säuren ist namentlich durch die umfangreichen Arbeiten Fittigs[3]) ermöglicht worden. Die ungesättigte Natur der Säuren erkennt man daran, daß die Lösung in überschüssiger Sodalösung Kaliumpermanganat sofort oder doch bald entfärbt[4]). Die Stellung der Doppelbindung läßt sich aus dem Studium der Oxydationsprodukte ermitteln, da die Kohlenstoffkette immer an der Stelle der Doppelbindung gespaltet wird. (Näheres s. S. 673.)

Die beiden wichtigsten Gruppen ungesättigter Säuren, die $\alpha\beta$- und die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren (die sich übrigens unter bestimmten Umständen wechselseitig ineinander umlagern lassen), zeigen einen sehr charakteristischen Unterschied[5]), wenn man sie mit einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser einige Minuten bis zum Sieden erhitzt. Die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren bleiben hierbei unverändert, die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren liefern γ-Lactone, d. h. Produkte, die nicht mehr in Sodalösung löslich sind.



Befindet sich jedoch die $\beta\gamma$-Doppelbindung am Ende der Kette, so finden andersartige Umsetzungen statt[6]); die genannte Probe gilt also für diese Fälle nicht. β-Dialkylacrylsäuren, d. h. $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren, in denen das β-Kohlenstoffatom zwei Alkylgruppen trägt, liefern jedoch entgegen der Regel Lactone, indem sie primär in $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren umgelagert werden[7]).

---

[1]) Graebe, A. *139*, 143 (1866); Limpricht, B. *22*, 2907 (1889); Graebe und Eichengrün, A. *269*, 325 (1892); Cazeneuve, Bl. [3], *15*, 75 (1896); Vaubel, J. pr. [2], *53*, 556 (1896).

[2]) Liebermann und Kostanecki, B. *18*, 2142 (1885); Heller, B. *28*, 313 (1895). [3]) Zusammenfassung: Fittig, B. *27*, 2658 (1894).

[4]) Baeyer, A. *245*, 148 (1888).

[5]) Fittig, B. *27*, 2667 und A. *283*, 51 (1894).

[6]) Fichtner und Sonneborn, B. *35*, 940 (1902); Blaise und Courtot, Bl. [3], *35*, 580 (1906).

[7]) Fichter, Kiefer, Bernoulli, B. *42*, 4710 (1909); vgl. auch Blaise, Luttringer, C. r. *140*, 148 (1905); Bl. [3], *33*, 816 (1905).

9. Ähnlich wie die Oxysäuren unterscheiden sich die Aminosäuren. Die *α*-Aminosäuren liefern bimolekulare cyclische Amide, während die *γ*- und *δ*-Aminosäuren monomolekulare Anhydride, die sog. Lactame, geben.

Die *α*- und die o-Aminosäuren zeichnen sich im allgemeinen durch intensiv süßen Geschmack aus, den die übrigen Isomeren nicht oder doch nur schwach zeigen. Phenylaminoessigsäure und Tyrosin sind jedoch fast geschmacklos.

10. Von den Ketosäuren sind die *β*-ständigen durch ihre Unbeständigkeit charakterisiert. Sie spalten beim Erwärmen stürmisch Kohlensäure ab (vgl. S. 708); ihre Ester sind jedoch beständig. Die *α*- und *γ*-Ketosäuren sind sehr beständig. Erstere sind unzersetzt destillierbar und liefern beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 150° Aldehyd und Kohlensäure[1]), mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Carbonsäure (vgl. S. 746); *γ*-Ketosäuren spalten bei längerem Erhitzen über den Siedepunkt Wasser ab, indem sie ungesättigte Lactone, die inneren Anhydride der Enolformen, liefern[2]).

11. Auch die Dicarbonsäuren zeigen je nach der gegenseitigen Stellung der Carboxylgruppen bestimmte Eigenarten. Die *β*-Dicarbonsäuren (Malonsäure und ihre Derivate) spalten beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck ein Molekül CO_2 ab und liefern die entsprechenden Fettsäuren. *γ*- und *δ*-Dicarbonsäuren spalten unter den gleichen Bedingungen Wasser ab und liefern monomolekulare Anhydride, während Dicarbonsäuren, deren Carboxylgruppen noch weiter voneinander entfernt stehen, unzersetzt destillierbar sind.

12. Schließlich ist es für die Erkennung der Konstitution aromatischer Säuren wichtig, daß die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppe (sowie der Säureester-, Säureamid- und Nitrilgruppe) erheblich vermindert wird, wenn die beiden in o-Stellung zu ihr befindlichen Wasserstoffatome substituiert sind[3]). Besonders scharf zeigt sich dies bei der Veresterung mit Alkohol und Salzsäure (s. S. 635)[4]). Die „sterische Behinderung" ist um so stärker, je größer das Molekulargewicht der o-ständigen Gruppen ist. Sind letztere Cl, NO_2, Br oder J, so findet praktisch überhaupt keine Veresterung statt, während CH_3, OH und Fl die Veresterung nur stark erschweren. Auch eine o-ständige Gruppe verzögert die Esterifikation schon. Namentlich werden manche o-Oxycarbonsäuren sehr langsam verestert[5]). Die gleiche Behinderung erleidet auch die Verseifbarkeit einer Säureestergruppe. Man kann demnach aus dem Verhalten einer aromatischen Säure bei der Esterifikation und des Esters bei der Verseifung auf die Stellung der

---

[1]) Beilstein und Wiegand, B. *17*, 841 (1884).

[2]) Wolff, A. *229*, 249 (1885); Thorne, B. *18*, 2263 (1885); Bischoff, B. *23*, 621 (1890).

[3]) Kehrmann, B. *41*, 4357 (1908); Victor Meyer und Schüler, B. *27*, 510, 1580, 3146 (1894); *28*, 182, 1254, 1798 Anm., 2773, 3197 (1895); *29*, 831, 839 (1896); v. Pechmann, B. *31*, 501 (1898); Wegscheider, M. *16*, 137 (1895); *18*, 629 (1897); B. *28*, 1468, 2535, 3127 (1895); Shukoff, B. *28*, 3201 (1895); Goldschmidt, B. *28*, 3224 (1895); Petersen, Z. ph. C. *16*, 402 (1895); Angeli, Rud. [5], *5*, 84; Ref. C. *96*, I, 787; vgl. Rosanoff u. Prager, Am. Soc. *30*, 1895, Ref. C. *1909*, I, 646; Michael, B. *42*, 310, 317 (1909).

[4]) Bei der Esterdarstellung aus Silbersalz und Jodalkyl zeigt sich die Behinderung nicht.

[5]) V. Meyer und Sudborough, B. *27*, 1581 (1894); *28*, 188, 1256 (1895); Petersen, Z. ph. C. *16*, 404 (1895).

vorhandenen Substituenten schließen. Auch zur Trennung isomerer Säuren[1]) kann dies Verhalten dienen.

Neuerdings wird übrigens dies rein empirische Gesetz von der „sterischen Behinderung" immer mehr in Frage gestellt. So hat sich gezeigt[2]), daß sich aromatische Säuren, bei denen eine oder beide der der Carboxylgruppe benachbarten Stellungen substituiert sind, zwar langsamer aber nicht in geringerem Grade mit Alkoholen vereinigen. Merkwürdigerweise lassen sich alle diorthosubstituierten Säuren durch einfaches Erhitzen mit Äthylalkohol auf höhere Temperaturen auch bei Abwesenheit katalytischer Agenzien ganz leicht verestern. Die Hypothese der sterischen Hinderung scheint sich in diesem Falle nicht zu bestätigen[3]).

Daß auch bei aliphatischen Säuren die Veresterung um so mehr erschwert wird, je mehr Alkylgruppen an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, geht schon aus dem vorher Gesagten (S. 645) hervor[4]).

E. Identifizierung von Carbonsäuren.

Zur Identitätsfeststellung organischer Säuren kann man alle charakteristischen Merkmale benutzen. Abgesehen vom Siedepunkt oder Schmelzpunkt der Säure sind deren Leitfähigkeit (S. 641), Krystallform und Löslichkeit für diesen Zweck besonders brauchbar. Die Schmelzpunktbestimmung (I. Bd., S. 701) gewinnt natürlich besonders an Wert, wenn man gleichzeitig den Schmelzpunkt eines Gemisches der fraglichen Säure mit der auf anderem Wege gewonnenen Vergleichssubstanz bestimmt. Zur Sicherstellung der Identität sucht man aber nach Möglichkeit auch Derivate zu prüfen. Hat man genügende Mengen Material zur Verfügung, so analysiert man Salze und bestimmt deren Löslichkeit. Besonders charakteristisch ist oft der Krystallwassergehalt einzelner Salze. Reicht hierzu das Material nicht aus, so bestimmt man die Schmelzpunkte möglichst vieler Derivate, und zwar tunlichst gleichzeitig mit dem Schmelzpunkt gemischter Proben (s. oben). Hierfür sind ihrer vorzüglichen Krystallisationsfähigkeit wegen die Anilide, p-Toluidide und β-Naphthylamide meist am bequemsten und mit geringstem Materialaufwand zugänglich. Über ihre Darstellung ist an anderer Stelle (S. 636 u. 736) alles Nötige gesagt worden. Bei den zweibasischen Säuren sind die Anilsäuren besonders gut verwendbar[5]), mit deren Hilfe man mit sehr kleinen Quantitäten Substanz mehrere Vergleiche anstellen kann.

Darstellung von Anilsäuren. Etwa 0,1 g des Anhydrids der fraglichen Säure, das man durch Digerieren der Säure mit Acetylchlorid und Eindampfen zur Trockne schnell erhalten kann, wird in Benzol gelöst, die Lösung in zwei oder drei gleiche Teile geteilt und jeder Teil mit einer benzolischen Lösung der ungefähr äquimolekularen Menge einer aromatischen Base (Anilin, p-Toluidin, β-Naphthylamin) versetzt. Meist scheidet sich sofort oder bei kurzem Erwärmen die Anilsäure aus, sonst wird eingedampft, mit verdünnter Salzsäure verrieben, filtriert und mit Wasser gewaschen. Einmaliges Umfällen aus Sodalösung oder Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol

[1]) Jannasch und Weiler, B. *27*, 3445 (1894); Lucas, B. *29*, 951 (1896).

[2]) Rosanoff, Prager, Am. Soc. *30*, 1895; C. *1909*, I, 648.

[3]) Prager, Am. Soc. *30*, 1908; C. *1909*, I, 649; Michael, Oechslin, B. *42*, 310, 317 (1909).

[4]) Vgl. auch Preiswerk, H. c. A. *2*, 617; C. *1920*, I, 493; Gyr, B. *41*, 1308 (1908). [5]) Auwers, A. *285*, 225 (1895).

genügt fast immer zur Reinigung der Proben. Hat man die Schmelzpunkte bestimmt, so erhitzt man die Reste der Proben kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt. Die Derivate der Bernsteinsäuren spalten hierbei Wasser ab und liefern die Anile usw., deren Schmelzpunkte ebenfalls bestimmt werden. Die Glutarsäurederivate bleiben dagegen beim Erhitzen meist unverändert. Da die Anilsäuren löslich, die Anile dagegen unlöslich in Sodalösung sind, kann man dies gleichzeitig als gutes Kennzeichen für die Gruppenzugehörigkeit der Säure benutzen und eine annähernde Trennung von Gemischen solcher Säuren erzielen.

II. Methoden zur Darstellung von Carbonsäuren.

(Vgl. die Zusammenstellung am Schluß des Kapitels.)

Die in der Praxis gebräuchlichen Darstellungsmethoden für Carbonsäuren beruhen durchaus nicht alle auf der Einführung der Carboxylgruppe in einen schon bestehenden Komplex oder auf Umwandlung einer anderen Gruppe in die Carboxylgruppe. So gehört z. B. die für viele fettaromatische Säuren wichtige Reduktion der durch die Perkinsche Synthese leicht zugänglichen ungesättigten Säuren nicht hierher, sondern zu den Reaktionen, welche auf der Eliminierung der Doppelbindung bzw. auf Reduktion beruhen. Bei den Oxysäuren werden die Darstellungsweisen danach zu unterscheiden sein, ob in eine hydroxylhaltige Verbindung die Carboxylgruppe oder in eine carboxylhaltige die Hydroxylgruppe eingeführt wird; erstere werden hier, letztere in dem Kapitel „Hydroxylgruppe" behandelt sein. Das gleiche gilt für Aminosäuren, Ketosäuren usw.

Von den hierher gehörenden Reaktionen sind die folgenden von praktischem Wert.

A. Einführung der Carboxylgruppe durch Umwandlung anderer Gruppen.

1. Verseifung von Estern, Chloriden und Amiden der Säuren.

a) Verseifung von Estern und Lactonen.

(Vgl. S. 635.)

$$\underset{\text{Essigester}}{CH_3 \cdot COOC_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5OH}.$$

Die Verseifung geht bei den niedrigeren Estern und Lactonen zu einem geringen Bruchteil schon mit reinem Wasser in der Kälte vor sich. Beschleunigt wird die Reaktion durch Erhitzen. So werden in der Technik die Fette (Glycerinester der höheren Fettsäuren) zuweilen durch Wasser allein in Glycerin und die Fettsäuren zerlegt, doch muß man hierbei unter Druck auf ca. 300° erhitzen. Gebräuchlicher ist die Beschleunigung der Reaktion durch Zusatz von Säuren oder Alkalien. Im letzteren Falle erhält man die Säuren natürlich zunächst in Form ihrer Alkalisalze. Die Verseifung von Estern durch Alkalien erfolgt schneller als durch Säuren. Schwache Säuren verseifen langsam, starke schnell. Die Geschwindigkeit der Verseifung hängt also von der Ionisation der zugesetzten Säure ab.

Um im Laboratorium einen Ester möglichst rasch und vollständig zu verseifen, gebraucht man meist etwas mehr als die berechnete Menge wäßriger oder alkoholischer Kali- oder Natronlauge in der Siedehitze. Die Verseifung der verschiedenen Ester und Lactone erfolgt mit sehr verschiedener Leichtig-

keit[1]) und ist im hohen Grade von ihrer Konstitution abhängig. Beispielsweise sind die Ester der Phenylessigsäure fast doppelt so schnell verseifbar als Essigsäureester, während die Ester der Diphenylessigsäure bedeutend langsamer und die der Triphenylessigsäure außerordentlich langsam verseift werden[2]). Hiernach wird die Wahl des Verseifungsmittels sowie die Dauer des Erhitzens modifiziert werden (s. z. B. S. 716). Über die günstigsten Bedingungen der Verseifung läßt sich a priori in den meisten Fällen gar nichts sagen. Manche Ester kann man namentlich mit alkoholischem Kali schon in der Kälte[3]) verseifen. In gewissen Fällen führt nur Alkali von ganz bestimmter Konzentration[4]) zum Ziel. Hier hilft natürlich nur Ausprobieren. Besonders zu erwähnen ist, daß die Ester derjenigen aromatischen Carbonsäuren, in denen die beiden o-Stellungen zur Carboxylgruppe substituiert sind (also dieselben, die nach der gewöhnlichen Veresterungsmethode [s. S. 649] besonders schwierig entstehen), auch außerordentlich schwer verseifbar sind[5]). Die Ester der primären Alkohole sind schwieriger verseifbar, als die der sekundären und tertiären.

Die Verseifung mit alkoholischen Laugen verläuft meist schneller als mit wäßrigen, auch vermeidet man das bei letzteren oft sehr lästige Schäumen[6]). Die Verseifung ist beendet, wenn in der wäßrigen Lauge alles klar gelöst ist, bzw. wenn die alkoholische Lauge bei Wasserzusatz keine Ausscheidung mehr gibt. Die Carbonsäure wird durch Zusatz von Mineralsäuren zu der wäßrigen Lösung des Salzes in Freiheit gesetzt und abfiltriert oder ausgeschüttelt. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge kann man das überschüssige Kaliumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure ausfällen. Zuweilen ist es praktisch, die Säure erst in Form eines schwer löslichen Salzes auszufällen (s. z. B. S. 716). Bei der Verseifung von Nitroestern vermeidet man Alkali möglichst, weil dasselbe auf die Nitrogruppe einwirkt[7]). Zur Verseifung der ziemlich schwierig aufspaltbaren *Cumarine* wendet man zweckmäßig Natriumäthylat an, das sonst zur Gewinnung von Säuren nicht gebräuchlich ist.

Im allgemeinen verläuft die Verseifung mit Mineralsäuren weniger gut als mit Alkalien, doch gibt es auch Ester, die durch Alkali nur sehr schwierig[8]), mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure dagegen mühelos verseift werden. Sehr zweckmäßig scheint ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser zu sein, mit dem man so lange erhitzt, bis das Reaktionsprodukt völlig alkalilöslich ist.

In vielen Fällen ist auch Salzsäure sehr bequem. Sie hat den Vorteil, daß man ihren Überschuß gleichzeitig mit dem bei der Verseifung entstandenen Alkohol auf dem Wasserbad fortdampfen und so die organische Säure besonders bequem isolieren kann.

---

[1]) Warder, B. *14*, 1361 (1881); Reicher, A. *228*, 257 (1885); *232*, 103 (1886); Ostwald, J. pr. [2], *28*, 449 (1883); Trey, J. pr. [2], *34*, 353 (1886).

[2]) Gyr, B. *41*, 4308 (1908).

[3]) Pomeranz, M. *10*, 786 (1889); D. R. P. 125988; Frdl. VI, 1108.

[4]) Guthzeit, A. *214*, 72 (1882); Buchner, B. *25*, 1158 (1892); Knorr, B. *22*, 169 (1889).

[5]) V. Meyer, B. *28*, 1262 (1895). Weitere Literatur s. S. 649 Anm. 3.

[6]) **Darstellung alkoholischer Kalilauge.** Alkoholische Kalilauge macht man am bequemsten so, daß man das Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser (30 g KOH in 20—25 ccm) löst und diese Lösung unter Umschütteln in die nötige Menge Alkohol gießt, der vorher mit etwas Ätzkali destilliert worden ist. Methylalkoholische Kalilauge, die sich besser hält und daher auf Vorrat hergestellt werden kann, macht man durch Kochen von 300 g Ätzkali mit 1 l (800 g) reinen Methylalkohols. Die erkaltete Lösung wird durch ein Faltenfilter filtriert.

[7]) Müller, A. *212*, 128 (1882); Drewsen, A. *212*, 150 (1882); Fischer und Kuzel, A. *221*, 265 (1883).

[8]) Bischoff und Mintz, B. *23*, 650 (1890).

Bei empfindlichen Säuren muß man ev. mildere Mittel zur Verseifung der Ester anwenden.

So liefert Benzalmalonsäureester[1]) bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Zimtsäure, während man die Benzalmalonsäure erhält, wenn man 10 g Ester mit 150 g Wasser und 18 g Bariumhydrat einige Stunden am Rückflußkühler kocht. Die Säure wird aus der erkalteten Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt.

In anderen ähnlichen Fällen ist es praktischer, zunächst das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure zu fällen und durch Einengen der filtrierten Lösung zunächst das Baryumsalz zu isolieren.

Die zersetzliche Acetessigsäure[2]) und ihre Homologen kann man isolieren, wenn man die Äthylester mit etwas mehr als einem Molekül Kali in $2\frac{1}{2}$%iger wäßriger Lösung bis zur Auflösung schüttelt, 24 Stunden stehen läßt, stark schwefelsauer macht und ausäthert. Die beim vorsichtigen Verdunsten des Äthers verbleibende Mischung von Ester und Säure wird mit Wasser und Baryumcarbonat verrieben, die wäßrige Lösung durch Filtration und Ausätherung gereinigt und nach Zersetzung mit Schwefelsäure wieder ausgeäthert. Bei gewöhnlicher Verseifung des Acetessigesters und anderer β-Ketosäureester erhält man nur Spaltungsprodukte (vgl. S. 708). Die zersetzliche Diacetbernsteinsäure[3]) erhält man aus ihrem Ester am besten mit 25%iger Natronlauge in der Kälte, während verdünntere Lauge hier spaltend wirkt.

Sehr häufig lassen sich auch schwer angreifbare Ester bei gewöhnlicher Temperatur durch 24stündige Einwirkung von alkoholischer Normalnatronlauge[4]) auf die in Petroläther gelöste Substanz völlig verseifen[5]). Dies Verfahren ist namentlich dann wichtig, wenn die entstehende Säure zersetzlich ist.

Sind mehrere Estergruppen vorhanden, so gelingt eine partielle Verseifung nur mit Alkali.

Bei substituierten Malonestern[6]) ist es zuweilen gelungen, nur eine der beiden Estergruppen zu verseifen bei Anwendung von nur einem Molekül Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung und in der Kälte beim Schütteln und Stehenlassen. Dasselbe Verfahren führt bei den neutralen Estern der substituierten Bernsteinsäuren[7]) zum Ziel.

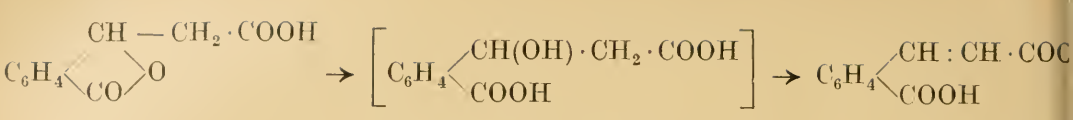
Ist die zugrunde liegende Säure unsymmetrisch, so wird bei der halbseitigen Verseifung fast ausschließlich das Alkyl verdrängt, das den Wasserstoff des schwächer sauren Carboxyls ersetzt[8]) (vgl. halbseitige Veresterung, S. 729).

Die Verseifung einer Estergruppe, ohne eine gleichzeitig vorhandene Nitrilgruppe anzugreifen, gelingt ebenfalls zuweilen[9]).

Innere Ester oder Lactone werden in der aliphatischen Reihe sehr leicht durch wäßriges Alkali oder sogar Soda, in der aromatischen Reihe schwieriger, meist nur durch alkoholisches Kaliumhydrat verseift[10]). Lactonsäuren liefern mit Alkali zuweilen nicht die zu erwartende Oxydicarbonsäure, sondern, wenn die Hydroxylgruppe der letzteren in β-Stellung zu einer Carboxylgruppe steht, unter sekundärer Wasserabspaltung eine ungesättigte Dicarbonsäure. So lagert sich o-Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrid beim Eindampfen mit Alkali direkt in Zimt-o-carbonsäure um[11]).

---

[1]) Claisen und Crismer, A. *218*, 133 (1883); s. a. Heßler, Am. *22*, 173 (1899).
[2]) Ceresole, B. *15*, 1326, 1871 (1882). [3]) Knorr, B. *22*, 169 (1889).
[4]) **Alkoholische Natronlauge** macht man am bequemsten so, daß man metallisches Natrium in Alkohol löst und die äquivalente Menge — für jedes Gramm Natrium 0,783 g — Wasser zusetzt. [5]) Henriques, Z. ang. *8*, 721 (1895); *9*, 221, 423 (1896).
[6]) Wislicenus, A. *242*, 37 (1887); Paal und Hoffmann, B. *23*, 1497 (1890); Brown und Walker, A. *274*, 48 (1893).
[7]) Anschütz, B. *30*, 2649 (1897); A. *353*, 139; *354*, 129 (1907); s. a. Blaise, C. r. *126*, 753 (1898); Bl. [3], *21*, 715 (1899).
[8]) Anschütz, A. *354*, 150 (1907). [9]) Carrick, J. pr. [2], *45*, 506 (1892).
[10]) Benedikt, M. *11*, 75 (1890). [11]) Roth, B. *47*, 1597 (1914).



b) Verseifung von Säurechloriden.

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot COCl} + H_2O = \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 \cdot COOH} + HCl.$$

Die Verseifung der Säurechloride geht immer schon mit Wasser allein vor sich; bei den aliphatischen Chloriden schon in der Kälte und mit großer Heftigkeit, bei den aromatischen erst beim Erwärmen einigermaßen schnell[1]). Da man die Säurechloride erst aus den Säuren gewinnt, ist die Methode präparativ ohne Interesse.

c) Verseifung von Säureamiden.

$$\underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5 \cdot CONH_2} + H_2O = \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 \cdot COOH}, NH_3.$$

Diese Verseifung geht bei weitem nicht so leicht vor sich wie die der Chloride. Meist muß man längere Zeit mit verdünnter Lauge (bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung) kochen. Auch hier kann man an Stelle der Alkalien Mineralsäuren verwenden, die mit verschiedener Schnelligkeit[2]) einwirken. Manche Amide — z. B. das der Triphenylessigsäure[3]) und mancher Trialkylessigsäuren sowie die Amide der durch o-Substitution behinderten Säuren[4]) — lassen sich auf diese Weise nicht verseifen. Hier muß nach der Bouveaultschen[5]) Methode mit salpetriger Säure verseift werden.

$$\underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2} + HNO_2 = C_6H_5 \cdot COOH + N_2 + H_2O.$$

Verseifung von Amiden nach Bouveault. Das fein gepulverte Amid (0,2 g) wird unter Erwärmen in der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit Natriumnitrit (0.2 g) in 5 Teilen Wasser versetzt. Dann wird langsam angewärmt und schließlich einige Minuten auf 100° erhitzt. Zuweilen empfiehlt es sich, das Amid zuerst mit der Schwefelsäure auf 120—130° zu erhitzen[6]) oder auch in heißer verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Nitritlösung möglichst tief unter die Oberfläche der heißen Lösung einfließen zu lassen[7]).

Übrigens ist die Verseifung mit salpetriger Säure häufig auch in solchen Fällen bequem, wo ihre Anwendung nicht unbedingt erforderlich ist[8]). Ganz ausnahmsweise kommen auch Amide vor, die selbst nach dieser Methode nicht verseifbar sind[9]).

---

[1]) Einfluß der Orthosubstitution Sudborough, Soc. *67*, 587, 601 (1895).

[2]) Ostwald, J. pr. [2], *27*, 1 (1883).

[3]) Heyl und V. Meyer, B. *28*, 2782 (1895).

[4]) Vgl. S. 505; s. a. Jacobsen, B. *22*, 1219 (1889); Sudborough, Soc. *67*, 587, 601 (1895); Kerschbaum, B. *28*, 2800 (1895).

[5]) Bouveault, Bl. [3], *9*, 370 (1893); Heyl und V. Meyer, B. *28*, 2783 (1895).

[6]) Sudborough, Soc. *67*, 601 (1895).

[7]) Gattermann, B. *30*, 1279 (1897); *32*, 1118 (1899); Biltz, B. *34*, 1127 (1901).

[8]) Gattermann, Rossolymo, B. *23*, 1190 (1890).

[9]) Graebe und Hönigsberger, A. *311*, 274 (1900); Friedländer und Weisberg, B. *28*, 1841 (1895); Sachs und Goldmann, B. *35*, 3325, 3359 (1902); Klages und Margolinsky, B. *36*, 4192 (1903); s. a. Knoevenagel und Mercklin, B. *37*, 4091 (1904); Haller und Bauer, C. r. *149*, 5; C. *1909*, II, 600.

2. Verseifung von Nitrilgruppen.

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3 \cdot CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH} + NH_3.$$

Diese Reaktion stellt die wichtigste synthetische Darstellungsweise für Carbonsäuren vor, da für die Einführung der Nitrilgruppe in aliphatische und aromatische Komplexe verschiedene synthetische Methoden bekannt sind und andererseits die Cyangruppe sich stets bequem in die Carboxylgruppe überführen läßt.

Die **Darstellung der Nitrile** — Einführung der Cyangruppe — wird in dem Kapitel Cyangruppe ausführlich behandelt. Hier mögen nur wegen des innigen Zusammenhanges mit der Einführung der Carboxylgruppe die wichtigsten Reaktionen dieser Art kurz erwähnt werden.

a) Halogenverbindungen, in denen das Halogen an einem aliphatischen Alkylrest steht, liefern mit Cyankalium die Nitrile der entsprechenden aliphatischen oder fettaromatischen Säuren.

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl} + KCN = \underset{\text{Benzylcyanid, Phenylacetonitril}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN}.$$

Wichtiger Übergang der Alkohole zu den nächsthöheren Carbonsäuren!

$$R \cdot OH \rightarrow R \cdot Br \rightarrow R \cdot CN \rightarrow R \cdot COOH.$$

In ganz analoger Weise liefern die Säurechloride mit Cyankalium die Nitrile von α-Ketosäuren[1])

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl} + KCN = \underset{\text{Benzoylameisensäurenitril}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CN} + KCl,$$

die halogensubstituierten Ketone die Nitrile von β-, γ- usw. Ketosäuren

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl + KCN = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN + KCl$$

und die halogensubstituierten Carbonsäuren die Mononitrile der Dicarbonsäuren

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{Cl \cdot CH_2 \cdot COOH} + KCN = \underset{\substack{\text{Cyanessigsäure} \\ \text{Malonsäuremononitril}}}{CH_2\begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix}} + KCl,$$

deren Dinitrile analog aus Dihalogenverbindungen entstehen.

$$\underset{\substack{\text{Äthylen-} \\ \text{bromid}}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot Br \\ | \\ CH_2 \cdot Br \end{matrix}} + 2\,KCN = \underset{\substack{\text{Bernsteinsäure-} \\ \text{dinitril}}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{matrix}} + 2\,KBr.$$

Halogenverbindungen, in denen das Halogen direkt an einen aromatischen Kern gebunden ist, lassen sich nach dieser Methode nicht gewinnen, wohl aber, indem man deren Magnesiumverbindungen mit Chlorcyan behandelt[2]).

Nach neueren Untersuchungen gelingt übrigens auch der direkte Ersatz von aromatisch gebundenem Halogen durch Cyan bei Gegenwart von Kupferpulver als Katalysator[3]).

---

[1]) Claisen, B. *31*, 1023 (1889); Mauthner, B. *41*, 920 (1908); *42*, 188 (1909).
[2]) Grignard, Bellet, Courtot, A. ch. [9]. *4*. 28; C. *1916*. I, 52.
[3]) Rosenmund, B. *52*. 1749. D. R. P. 327049; C. *1921*, II, 73.

b) Aromatische Sulfosäuren liefern mit Cyankalium Nitrile von aromatischen Carbonsäuren.

$$\underset{\text{K-Salz der Benzolsulfosäure}}{C_6H_5 \cdot SO_3K} + KCN = \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot CN} + K_2SO_3.$$

c) Aromatische Amine liefern vermittelst der Sandmeyerschen Diazoreaktion Nitrile (vgl. Cyangruppe) aromatischer Carbonsäuren.

$$\underset{\text{Toluidin}}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} + KNO_2 + 2\,HCl + KCN = \underset{\text{Tolunitril}}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN} + N_2 + 2\,H_2O + 2\,KCl$$

Auf diese Weise läßt sich, abgesehen von wenigen Ausnahmen, jede an einem aromatischen Kern stehende Aminogruppe durch die Cyangruppe ersetzen. Diese Reaktion ist wohl die wichtigste Synthese für aromatische Carbonsäuren. Der Ersatz der Aminogruppe in aromatischen (und aliphatischen) Komplexen gelingt auch gut, wenn man die Amine in Thioharnstoffe oder Senföle verwandelt und diese bei Gegenwart geeigneter Verdünnungsmittel mit Metallen erhitzt[1]).

d) Die Oxime der Aldehyde liefern durch Wasserabspaltung Nitrile.

$$\underset{\text{Benzaldoxim}}{C_6H_5 \cdot CH : NOH} = \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot CN} + H_2O.$$

e) Höhere aliphatische und fettaromatische Amine liefern mit Brom und Kalilauge Nitrile (vgl. Cyangruppe).

$$\underset{\text{Tridecylamin}}{C_{12}H_{25} \cdot CH_2 \cdot NH_2} + 2\,Br_2 + 4\,KOH = \underset{\text{Tridekanitril}}{C_{12}H_{25} \cdot CN} + 4\,KBr + 4\,H_2O.$$

Dieselbe Umwandlung der Amine in Nitrile läßt sich auch durch katalytische Wasserstoffabspaltung[2]) erreichen. In ähnlicher Weise liefern auch sekundäre und tertiäre Amine Nitrile, wenn man sie bei etwa 350° über Nickel leitet[3]).

Diese Reaktion besitzt einige Wichtigkeit für den Abbau von Carbonsäuren.

f) Aldehyde und Ketone addieren Cyanwasserstoff unter Bildung sog. Cyanhydrine, die die Nitrile von α-Oxysäuren sind[4]).

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CH : O} + HCN = \underset{\text{Mandelsäurenitril}}{C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Acetophenon}}{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C : O} + HCN = \underset{\text{Hydratropasäurenitril}}{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}}$$

Die so erhaltenen Oxynitrile lassen sich durch Austausch der Hydroxylgruppe sehr leicht in α-Aminonitrile überführen, die man auch aus den Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak und Blausäure oder mit Cyanammonium direkt darstellen kann.

$$\underset{\text{Acetoncyanhydrin}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}} + NH_3 = \underset{\text{Nitril der } \alpha\text{-Aminoisobuttersäure}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}NH_2\\CN\end{matrix}} + H_2O$$

[1]) D. R. P. 259363 u. 259364; C. *1913*, I, 1741.
[2]) Mailhe, Godon, Journal de Pharm. et de Chim. [7]. *16*, 225; C. *1918*, I, 819.
[3]) Mailhe, C. r. *166*, 996; C. *1918*, II, 527.
[4]) Ultée, Rec. *28*, 1, 248; C. *1909*, I, 1538, II, 970.

$$CH_3 \cdot CH\langle^{OH}_{NH_2} + HCN = CH_3 \cdot CH\langle^{CN}_{NH_2} + H_2O$$

Aldehydammoniak — Nitril der α-Aminopropionsäure

In manchen Fällen läßt sich das Cyanhydrin in einer Operation gleichzeitig verseifen und reduzieren (vgl. S. 659).

g) Schließlich kann man an die Doppelbindung ungesättigter Verbindungen Blausäure addieren und so zu Nitrilen gelangen[1]).

Die **Verseifung der Nitrile** — Umwandlung der Cyangruppe in die Carboxylgruppe — ist eine der wichtigsten Methoden und wurde 1847 von Frankland und Kolbe[2]) entdeckt; sie geschieht wie die Verseifung der Ester gewöhnlich durch Erhitzen mit Alkalien oder Säuren. Sie verläuft in zwei Phasen, Umwandlung des Säurenitrils in das Säureamid und Verseifung des letzteren zu Säure und Ammoniak.

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot CN} + H_2O = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2}$$

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot COOH + NH_3.$$

Diese beiden Phasen können auch praktisch voneinander getrennt werden[3]), doch geschieht dies gewöhnlich nicht, wenn es sich nur um die Gewinnung der Säure handelt. Nur bei besonders schwer verseifbaren Nitrilen ist man zu dieser Trennung gezwungen. In sehr vielen Fällen umgeht man sogar die Isolierung des Nitrils.

Relativ selten angewandt wird zur Verseifung von Nitrilen Alkali.

Darstellung von Isobernsteinsäure[4]). α-Brompropionsäure wird mit Kaliumcarbonatlösung neutralisiert, mit der berechneten Menge festen Cyankaliums versetzt und mit überschüssigem Kaliumhydrat gekocht. Nach dem Ansäuern wird ausgeäthert (Ausbeute 40 g Isobernsteinsäure aus 120 g Brompropionsäure).

Darstellung von Phenylbernsteinsäure[5]). Phenylbernsteinsäure wird durch wiederholtes Eindampfen von phenylcyanpropionsaurem Kalium mit überschüssiger Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhalten.

Darstellung von Naphthoesäure[6]). Naphthoesäure wird aus 12 g Naphthonitril beim Erhitzen mit 7.5 g NaOH und 55 ccm Alkohol auf 160° unter Druck fast quantitativ erhalten.

Zur Erhöhung des Siedepunktes hat man auch amylalkoholische Kalilauge[7]) angewendet und zuweilen Nitrile sogar mit Ätzkali geschmolzen[8]).

Sehr häufig verseift man Nitrile mit starker Salzsäure, die je nach der Natur der Nitrile unter sehr verschiedenen Bedingungen angewandt wird. Während man beim Zusammenbringen von Acetonitril mit starker Salzsäure kühlen muß[9]), kann man einfache Nitrile sonst meist ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit Salzsäure kochen (siehe weiter unten). Bei Gegenwart anderer Gruppen im Molekül des Nitrils führt da-

---

[1]) Cobb, Am. *45*, 604 (1911); Bredt, Kallen, A. *293*, 338 (1896).
[2]) A. *65*, 288 (1847). [3]) S. z. B. Maxwell, B. *12*, 1764 (1879).
[4]) Lassar-Cohn, A. *251*, 349 (1889).
[5]) Bredt und Kallen, A. *293*, 348 (1896).
[6]) Bamberger und Philip, B. *20*, 242 (1887).
[7]) Ebert und Merz, B. *9*, 606 (1876).
[8]) Goldschmiedt und Wegscheider, M. *4*, 256 (1883).
[9]) Henry, C. r. *104*, 1278 (1887).

gegen das Erhitzen mit Salzsäure häufig zu sekundären Reaktionen. Diese Fälle sollen zunächst erwähnt werden.

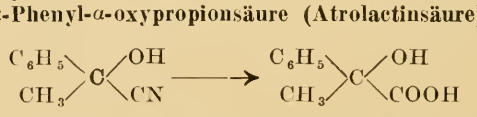
Für die Darstellung der α-Ketosäuren durch Verseifung der Säurecyanide mit Salzsäure scheint Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen am zweckmäßigsten zu sein.

Benzoylameisensäure[1]) erhält man nur, wenn man Benzoylcyanid mit dem 2,5fachen Volumen rauchender Salzsäure (D 1,2) 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt und dann noch kurze Zeit auf 70° erwärmt, verdünnt und ausäthert. Ganz analog erhält man Propionylameisensäure[2]) und ihre Homologen[3]).

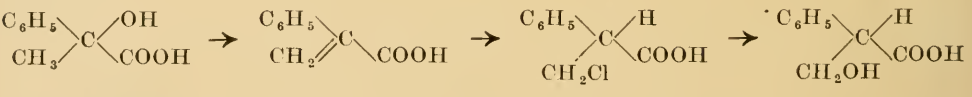
Auf m-Methoxybenzoylcyanid wirkt starke Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Beim Kochen mit Alkali wurde nicht m-Methoxybenzoylameisensäure, sondern m-Methoxybenzoesäure erhalten. Bei anderen Methoxyderivaten entsteht häufig neben der erwünschten α-Ketosäure deren Amid, d. h. die Verseifung verläuft sehr langsam[4]).

Cyanhydrine kann man bei der Verseifung zu α-Oxysäuren im allgemeinen mit Salzsäure in der Hitze behandeln.

Mandelsäure[5]) entsteht glatt, wenn man Benzaldehydcyanhydrin mit dem 3—4-fachen Volumen rauchender Salzsäure eindampft (Ausbeute 10—15 g aus 20 g Benzaldehyd). Analog erhält man **α-Oxyisobuttersäure**[6]), wenn man eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure nach 3wöchentlichem Stehen 3 Tage lang am Rückflußkühler kocht. Zuweilen ist aber doch Vorsicht geboten. So liefert das **Acetophenoncyanhydrin** nur beim Stehen in der Kälte mit rauchender Salzsäure die zugehörige **α-Phenyl-α-oxypropionsäure (Atrolactinsäure),**



während beim Erhitzen unter intermediärer Wasserabspaltung eine Chlorhydratropasäure und aus dieser die isomere α-Phenyl-β-oxypropionsäure (Tropasäure) entsteht[7]):



Wichtig ist, daß man mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure die Cyanhydrine gleichzeitig verseifen und reduzieren kann (s. unten).

Ganz besondere Vorsicht erfordern **ungesättigte Oxynitrile.** Das Zimtaldehydcyanhydrin liefert mit konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung die zugehörige **α-Oxy-phenylcrotonsäure**[8])

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CN \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot COOH,$$

in der Wärme dagegen die isomere **β-Benzoylpropionsäure** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Analog verhält sich das Cyanhydrin des Crotonaldehyds.

---

[1]) Claisen, B. *10*, 430, 845 (1877).

[2]) Claisen und Moritz, B. *13*, 2121 (1880).

[3]) Die Homologen der Benzoylameisensäure erhält man zweckmäßiger durch Oxydation der Arylmethylketone (s. S. 668).

[4]) Mauthner, B. *42*, 188 (1909).

[5]) Spiegel, B. *14*, 239 (1881); Pape, Ch. Z. *20*, 90 (1896).

[6]) Markownikoff, A. *146*, 339 (1868).

[7]) Spiegel, B. *14*, 235, 1353 (1881); Tiemann und Köhler, B. *14*, 1980 (1881).

[8]) Fittig, B. *28*, 1724 (1895); *29*, 2582 (1896); A. *299*, 1 (1898); Thiele und Sulzberger, A. *319*, 207 (1901). S. auch Fittig, A. *353*, 11 (1907).

Die Cyanhydrinmethode ist auch in gleicher Weise zum Aufbau von Polyoxysäuren der Zuckerreihe[1]) brauchbar, nur gelingt die Isolierung der Cyanhydrine meist nicht.

Ganz analog erhält man α-**Aminosäuren** (vgl. S. 656).

α-**Aminoisobuttersäure**[2]) wird dargestellt, indem man Aceton mit wäßriger Blausäure digeriert, dann mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks bis zum Verschwinden des Geruchs auf 50—60° erwärmt und das Aminonitril zuerst mit konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und dann durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure verseift.

Bei gewöhnlichen Nitrilen erhitzt man im allgemeinen mit Salzsäure ohne besondere Vorsicht. Beim Zusammenbringen von Acetonitril mit starker Salzsäure muß man jedoch anfangs kühlen[3]). Das schwer verseifbare Triphenylacetonitril liefert erst bei 220° mit Eisessig und rauchender Salzsäure Triphenylessigsäure[4]).

Manchmal, wenn Salzsäure versagt, scheint Bromwasserstoffsäure mit Erfolg verwendbar.

Tricyandibenzyl[5]), das starker Salzsäure bei 230° widersteht, läßt sich durch Kochen mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure wenigstens teilweise verseifen.

Auch Jodwasserstoffsäure wirkt verseifend, ist aber bisher nur benutzt worden, wenn gleichzeitige Reduktion erwünscht war.

Hydratropasäure[6]) entsteht in einer Operation, wenn man Acetophenoncyanhydrin mit drei Teilen Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr 3—4 Stunden auf 150° erhitzt.

o-Methoxyphenylessigsäure entsteht aus dem Cyanhydrin des Salicylaldehydmethyläthers beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure[7]).

Sehr gut eignet sich zur Verseifung von Nitrilen mäßig verdünnte Schwefelsäure[8]) (3 Vol. konzentrierte H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O) bei 100°.

So erhält man **Phenylessigsäure**[9]) in guter Ausbeute, wenn man 100 g Benzylcyanid mit 300 g einer solchen Mischung bis zur beginnenden Reaktion erhitzt. Die Reaktion geht stürmisch weiter, wobei man, um Verluste zu vermeiden, die Dämpfe in kaltes Wasser leitet. Dann erhitzt man noch einige Minuten und läßt erkalten. Die Säure wird durch Abfiltrieren und Ausäthern gewonnen.

Zur **Darstellung von p-Toluylsäure**[10]) kocht man p-Tolunitril mit 10 Teilen der angegebenen Säuremischung, bis sich im Rückflußkühler Krystalle von Toluylsäure absetzen. Nach dem Erkalten wird die Säure abfiltriert (Ausbeute 80—90% der Theorie). Nach dieser Methode verseiften zuerst Beckurts und Otto[8]) Cyanäthyl zu Propionsäure.

Einige Nitrile, so das Nitril der **Triphenylessigsäure**[11]) und mancher Trialkylessigsäuren sowie namentlich die Nitrile derjenigen aromatischen

[1]) Kiliani, B. *19*, 1914, 3033 (1886); *21*, 916 (1888); E. Fischer, B. *22*, 370 (1889).

[2]) Tiemann und Friedländer, B. *14*, 1971 (1881); s. a. Tiemann, B. *13*, 381 (1880); Strecker, A. *75*, 29 (1850); Lipp, A. *211*, 359 (1882); Erlenmeyer, B. *14*, 1868 (1881). [3]) Henry, C. r. *104*, 1278 (1887).

[4]) E. u. O. Fischer, A. *194*, 261 (1878).

[5]) Gabriel und Posner, B. *27*, 2193 (1894); s. a. Gabriel, Eschenbach, B. *30*, 3019 (1897). [6]) Janssen, A. *250*, 136 (1889).

[7]) Czaplicki, Kostanecki, Lampe, B. *42*, 828 (1909); s. a. Pictet, Gams, B. *42*, 2945 (1909). [8]) Beckurts und Otto, B. *10*, 262 (1877).

[9]) Städel, B. *19*, 1951 (1886). [10]) Herb, A. *258*, 10 (1890).

[11]) Heyl u. V. Meyer, B. *28*, 2782 (1895); E. u. O. Fischer, A. *194*, 261 (1878).

Säuren, bei denen durch Substitution der beiden o-Stellungen sterische Behinderung[1]) eintritt, lassen sich nach den angeführten Methoden äußerst schwer oder gar nicht zur Carbonsäure verseifen, vielmehr gehen diese nur in das Säureamid über. Die Verseifung des letzteren muß dann nach der schon geschilderten Bouveaultschen Methode (s. S. 654) mit Hilfe von salpetriger Säure geschehen. Dies Verfahren ist übrigens auch in Fällen empfehlenswert, wo es nicht unbedingt erforderlich ist.

Benzoesäure[2]). Man erhitzt Benzonitril mit 30 Teilen 90%iger Schwefelsäure 1 Stunde auf 120°, läßt nach dem Erkalten bei 20—30° konzentrierte Nitritlösung unter heftigem Rühren unter die Oberfläche der Lösung tropfen und erhitzt dann langsam auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung.

Über Amide, die sich nach dieser Methode nicht verseifen lassen, siehe S. 654, Anm. 9. Die Isolierung der Amide wird später (S. 735) behandelt.

In Fällen, wo die freie Säure nicht beständig ist, wie bei den β-Ketoncarbonsäuren, oder auch dann, wenn man nicht die freie Säure, sondern den Ester haben will, kann man die Nitrilgruppe direkt in die Säureestergruppe überführen, also Verseifung und Veresterung in einer Operation ausführen.

So kann man das Nitril der Benzoylessigsäure (Cyanacetophenon) mit alkoholischer Salzsäure bei 0° in Benzoylacetiminoäther und diesen mit wäßrigem Alkohol in **Benzoylessigsäureäthylester**[3]) überführen. Praktisch sehr viel wichtiger ist folgende allgemeine Darstellungsmethode des **Malonsäureäthylesters**[4]). 50 g Monochloressigsäure werden in 100 g Wasser mit Pottasche neutralisiert und unter Zusatz von 40 g Cyankalium eingedampft, bis ein eingetauchtes Thermometer 135° zeigt. Der Rückstand wird mit 100 ccm absolutem Alkohol und 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden erhitzt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert (Ausbeute 45—50 g).

3. Einführung der Carboxylgruppe durch Oxydation von primären Alkoholen und Aldehyden.

(Ausführlichere Angaben finden sich in dem Kapitel „Oxydation" von R. Stoermer, II. Band, S. 26 ff.)

Oxydiert man primäre Alkohole, so entstehen zunächst Aldehyde und aus diesen bei weiterer Oxydation Carbonsäuren.

$$\underset{\text{Athylalkohol}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH} + O - H_2O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{smallmatrix}} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown O \end{smallmatrix}}$$

Als Ausgangsmaterial für die oxydative Einführung der Carboxylgruppe können daher sowohl Alkohole als auch Aldehyde dienen.

Die direkte Oxydation der primären Alkohole ohne Isolierung der Aldehyde ist für manche Fettsäuren eine gute Darstellungsmethode. Man kann zu diesem Zweck verschiedene Oxydationsmittel benutzen. Für die meisten Fälle ist das sog. „Chromsäure-

[1]) Vgl. S. 649 und Kerschbaum, B. *28*, 2800 (1895); Küster und Stallberg, A. *278*, 207 (1894); Cain, B. *28*, 969 (1895); V. Meyer, B. *29*, 834 Anm. (1896).

[2]) Bouveault, Bl. [3], *9*, 368 (1893); Sudborough, Soc. *67*, 601 (1895); Gattermann, B. *23*, 1190 (1890); *30*, 1279 (1897); *32*, 1118 (1899); Biltz, B. *34*, 4127 (1901). [3]) Haller, Bl. [2], *48*, 23 (1887).

[4]) Conrad, A. *204*, 126 (1880); Venable und Claisen, A. *218*, 131 Anm. (1883); Noyes, Am. Soc. *18*, 1105 (1896).

gemisch", eine Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure, am geeignetsten. Als Nebenprodukte entstehen hierbei häufig Ester und Acetale, erstere aus der schon gebildeten Säure mit noch vorhandenem Alkohol, letztere durch Verätherung von intermediär entstandenem Aldehyd, der dadurch der weiteren Oxydation entzogen wird. Da die erwähnten Nebenprodukte unlöslich in Alkali sind, macht ihre Trennung von den Säuren keine Schwierigkeit.

Darstellung von Propionsäure[1]. Man löst 400 g Kaliumbichromat mit 11 l Wasser und 50 g Schwefelsäure und setzt unter fortwährender Kühlung ein Gemisch von 122 g Propylalkohol, 500 g Wasser und 500 g Schwefelsäure allmählich zu. Die entstandene Säure wird abdestilliert und über das Natriumsalz gereinigt.

Darstellung von Isobuttersäure. Mischt man 300 g Isobutylalkohol mit 510 g Schwefelsäure und 1500 g Wasser und trägt unter Kühlung 400 g fein gepulvertes Kaliumbichromat ein, so entsteht fast nur Isobuttersäureisobutylester (s. oben), der abgehoben und durch Aufgießen auf 0,55 Teile Ätzkali mit wenig Wasser zu Isobuttersäure[2] verseift wird. Bequemer oxydiert man in der weiter unten angegebenen Weise mit Kaliumpermanganat.

Zur **Darstellung von Isovaleriansäure**[3] kocht man Amylalkohol am Rückflußkühler mit einer Lösung, welche im Liter 78 g Kaliumbichromat und 105 g Schwefelsäure enthält, bis zum Verschwinden des Geruches.

Hochmolekulare Alkohole zerfallen beim Erhitzen mit Natronkalk glatt unter Wasserstoffentwicklung und Bildung der Säure[4]. Die Zersetzung ist so glatt, daß sie zur Ermittlung der Zusammensetzung höherer Alkohole gedient hat[5].

So liefert der Cetylalkohol $C_{15}H_{31} \cdot CH_2OH$ **Palmitinsäure**[4] $C_{15}H_{31} \cdot COOH$, wenn man ihn mit 5—6 Teilen Kalikalk auf etwa 210—220° erhitzt (Ausbeute fast quantitativ). Ganz analog erhält man mit Natronkalk aus Cerylalkohol $C_{26}H_{53}OH$ die **Cerotinsäure** und aus Myricylalkohol $C_{30}H_{61}OH$ die **Melissinsäure**[6].

Auch andere Oxydationsmittel sind für diesen Zweck brauchbar. Zur Oxydation aromatischer Alkohole benutzt man meist Kaliumpermanganat, weil hier Chromsäure gewöhnlich nur zum Aldehyd führt.

So hat man aus dem **Essigsäureester des p-Xylylenalkohols** durch aufeinanderfolgende Verseifung und Oxydation **Terephthalsäure**[7] erhalten, als man die aus 100 g p-Xylol

$$C_6H_4(CH_2OCO \cdot CH_3)_2 \rightarrow C_6H_4(CH_2OH)_2 \rightarrow C_6H_4(COOH)_2$$

erhaltene Menge der erwähnten Essigsäureesters mit 1 l Wasser und 500 g Natronlauge (D. 1,22) auf dem Wasserbad erwärmte und so lange Kaliumpermanganat zusetzte, daß die violette Färbung nach 3stündigem Erhitzen bestehen bleibt (ca. 4,5 l einer 10%igen Lösung). Das überschüssige Permanganat wird dann zerstört und die filtrierte Lösung mit Säure gefällt.

Auch Fettsäuren lassen sich nach dieser Methode gut darstellen.

Isobuttersäure[8] erhält man, wenn man zu einem Gemisch von 100 g Isobutylalkohol, 30 g Natriumhydroxyd und 300 g Wasser in 3—4 Minuten

---

[1]) Pierre und Puchot, A. ch. [4]. *28*, 75 (1873).

[2]) Pierre und Puchot, A. ch. [4]. *28*, 366 (1873); Linnemann und Zotta, A. *162*, 8 (1872).

[3]) Erlenmeyer und Hell, A. *160*, 278 (1871); Pierre und Puchot, A. ch. [4], *29*, 229 (1874); s. auch Renesse, A. *171*, 380 (1874); Zincke, A. *152*, 8 (1869).

[4]) Dumas und Stass, A. *35*, 129 (1840).

[5]) Hell, A. *223*, 269 (1884). [6]) Brodie, A. *71*, 149 (1849).

[7]) v. Baeyer, A. *245*, 139 (1888).

[8]) Fournier, B. [4], *5*, 920; C. *1909*, II, 1633.

eine Lösung von 280 g Kaliumpermanganat in 5½ l Wasser unter Kühlung zugibt. Die filtrierte Flüssigkeit wird nach dem Eindampfen auf ca. 300 g angesäuert und ausgeäthert.

Sind mehrere oxydierbare Alkoholgruppen vorhanden, die nur teilweise oxydiert werden sollen, so scheint verdünnte Salpetersäure das geeignetste Oxydationsmittel zu sein.

Es gelingt mit Hilfe dieses Mittels beispielsweise, Glycerin zu Glycerinsäure[1]) zu oxydieren (s. II. Bd., S. 27).

In ähnlicher Weise lassen sich die höheren Alkohole der Zuckerreihe zu **Polyoxydicarbonsäuren**[2]) oxydieren.

Noch leichter und glatter lassen sich Aldehyde zu Carbonsäuren oxydieren. Trotzdem hat diese Methode im allgemeinen eine geringere Wichtigkeit, weil Aldehyde als Ausgangsmaterialien nicht oft bequem zur Verfügung stehen. Soweit jedoch Aldehyde vorhanden sind, wird die Methode auch angewendet, und zwar unter Benutzung verschiedener Oxydationsmittel.

Dies ist namentlich in der aromatischen Reihe der Fall, wo sich Aldehyde nach der Synthese von Gattermann und Koch[3]) und nach der Grignardschen Synthese[4]), sowie auf andere Weise[5]) recht glatt gewinnen lassen. (Näheres siehe unter Aldehydgruppe.)

Zur **Darstellung der Önanthsäure**[6]) $C_7H_{14}O_2$ wird verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure von der Dichte 1,4 mit 2 Vol. Wasser) in einer Retorte mit dem halben Gewicht Önanthol (Önanthaldehyd) (bis 150 g) bis zur beginnenden Reaktion erwärmt, dann sofort gekühlt und schließlich gelinde gekocht. (Ausbeute gut.) Oder man versetzt 38 g Önanthol und 380 g Wasser innerhalb weniger Minuten mit einer Lösung von 35 g Kaliumpermanganat und 5 g Natriumhydroxyd in 1200 g Wasser, schüttelt 1 Stunde lang unter Kühlen mit kaltem Wasser und säuert die filtrierte und durch Eindampfen konzentrierte Lösung mit Schwefelsäure an[7]).

Cuminsäure (p-Isopropylbenzoesäure[8])) erhält man, wenn man 25 g Cuminol (p-Isopropylbenzaldehyd) mit 125 g Natronlauge (D. 1,25) vermischt und allmählich 445 ccm einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser zufügt. Nach 5stündigem Stehen in der Kälte wird mit Alkohol entfärbt und die filtrierte Lösung mit Salzsäure gefällt. (Ausbeute fast quantitativ.)

Auch andere Oxydationsmittel sind schon benutzt worden. So läßt sich Chloral mit salpetriger Säure glatt zu Trichloressigsäure[9]) oxydieren.

Aus aromatischen Aldehyden kann man durch einfaches Stehenlassen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur die Carbonsäuren erhalten, indem 50% des Aldehyds sich auf Kosten der anderen Hälfte oxydieren, so daß für jedes

---

[1]) Debus, A. *106*, 80 (1858); s. auch Zinno, P. C. H. *38*, 780, C. *98*. I, 26; Börnstein, B *18*, 3357 (1885).

[2]) Easterfield, Soc. *59*, 309 (1891); Kiliani, B. *20*, 341 (1887); E. Fischer, B. *24*, 521, 539 (1891); *23*, 2621 (1890); Kent und Tollens, A. *227*, 224 (1885).

[3]) Gattermann, Koch, B. *30*, 1622 (1897); *31*, 1149 (1898); A. *347*, 347; *357*, 313; C. *1906*, II, 602; *1908*, I, 353.

[4]) Gattermann, A. *393*, 215; C. *1913*. I, 253.

[5]) D. R. P. 268786; C. *1914*, I, 589; s. a. Mayer, Englisch, A. *417*, 60 (1919).

[6]) Krafft, B. *15*, 1717 (1882).

[7]) Fournier, Bl. [4], *5*, 920; *1909*, II, 1633.

[8]) R. Meyer, A. *219*, 244 (1883).

[9]) Wallach, B. *5*, 256 (1872).

Molekül Carbonsäure gleichzeitig ein Molekül Alkohol entsteht[1]). Aliphatische Aldehyde verharzen meist.

Außerordentlich leicht und glatt gelingt die Oxydation von Aldehyden zu Säuren mit Hilfe der Salze des Nitrohydroxylamins $NO_2 \cdot NH \cdot OH$ (das wie ein Additionsprodukt von salpetriger Säure an „Nitroxyl": HNO_2, NOH reagiert). Man erhält durch Addition von „Nitroxyl" an die Aldehyde Hydroxamsäuren

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow R \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown NHOH\end{matrix} = R \cdot C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\!\diagdown NOH\end{matrix},$$

die sich mit verdünnten Mineralsäuren oder unter Umständen mit salpetriger Säure leicht in Carbonsäuren überführen lassen.

Zur **Darstellung der Anissäure**[2]) fügt man zur wäßrigen Lösung von 1 Mol. des Natriumsalzes des Nitrohydroxylamins 1 Mol. Anisaldehyd, erhitzt auf 50—60° und schüttelt bis zur völligen Lösung des Aldehyds, behandelt mit überschüssigem Bariumchlorid und zersetzt das abfiltrierte Bariumsalz der Hydroxamsäure in wenig Wasser unter Verwendung von Methylorange mit verdünnter Salzsäure. Die ausgeätherte Hydroxamsäure wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten.

Sehr empfindliche Aldehyde oxydiert man mit alkalischer Silbernitratlösung.

Man gibt direkt in die wäßrige Aldehydlösung, die nötigenfalls mit so viel Alkohol versetzt ist, daß der Aldehyd gelöst bleibt, für jedes Aldehydmolekül zwei Moleküle Silbernitrat und trägt in die Flüssigkeit unter ständigem Rühren innerhalb 2 Stunden in Zwischenräumen von 5—10 Minuten so viel ½ normale Kali- oder Natronlauge, oder besser Barytwasser, daß nicht nur das Silberoxyd freigemacht, sondern auch die gebildete Säure neutralisiert wird (also drei Äquivalentgewichte). Nach 12stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach dieser Methode lassen sich z. B. **Crotonsäure, Brenzschleimsäure, Hydratropasäure** und deren Substitutionsderivate aus ihren Aldehyden sowie **Geraniumsäure** aus Citral mit ausgezeichnetem Resultat gewinnen[3]).

Da die Aldehydgruppe wesentlich leichter oxydiert wird als die Hydroxylgruppe, kann man Oxyaldehyde ziemlich glatt zu Oxysäuren oxydieren. Diese Reaktion hat für die Chemie der Zuckerarten große Bedeutung gewonnen. Sie erlaubt, alle Aldosen in die zugehörigen Polyoxycarbonsäuren überzuführen.

Für diesen Zweck hat sich speziell in der Zuckergruppe[4]) Brom als Oxydationsmittel bewährt, das unter Umständen durch Chlor[5]) ersetzt worden ist (s. II. Bd., S. 32).

Über die Oxydation der Aldosen zu zweibasischen Säuren s. II. Bd., S. 28).

---

[1]) R. Meyer. B. *14*, 2394 (1881); s. auch Raikow und Raschtanow, Oe. *5*, 169, C. *1902*, I, 1212; Kohn und Trantom, Proc. *15*, 194, C. *1899*, II, 1111.

[2]) Angeli, Angelico und Fanara, G. *30*, 1, 593 (1900); *31*, II, 26 (1901); *33*, II, 239, 296 (1903); *34*, I, 56 (1904).

[3]) Delépine, Bonnet, C. r. *149*, 39; C. *1909*, II, 589.

[4]) Kiliani, B. *17*, 1298 (1884); *19*, 3029 (1886); E. Fischer und Meyer, B. *22*, 361, 1941 (1889); E. Fischer und Hirschberger, B. *22*, 3219 (1889); Ruff, B. *32*, 2274 (1899); Schnelle und Tollens, A. *271*, 74 (1892).

[5]) Hlasiwetz und Habermann, A. *155*, 123 (1870).

Auch Aminoaldehyde kann man mit Brom oder ammoniakalischer Silberlösung zu Aminosäuren oxydieren (s. II. Bd., S. 33).

Noch besser als die direkte Oxydation des Aldehyds zur Säure ist oft der indirekte Weg: Aldehyd → Aldoxim → Nitril → Säure (s. z. B. die Darstellung der Geraniumsäure aus Citral, II. Bd., S. 32.)

4. Einführung der Carboxylgruppe durch Oxydation einer Methylgruppe oder anderer Seitenketten.

(Ausführliche Angaben über derartige Oxydationen finden sich in dem Kapitel „Oxydation" von R. Stoermer, II. Bd., S. 10ff.)

Da die primären Alkohole und Aldehyde, die selbst als Oxydationsprodukte der Methylgruppe aufzufassen sind, bei weiterer Oxydation Carbonsäuren liefern, so muß man auch durch direkte, vollständige Oxydation von Methylgruppen zu Carboxylgruppen kommen. In der aliphatischen Reihe läßt sich jedoch diese Oxydation meist nicht praktisch durchführen (s. jedoch S. 669), weil die Oxydationsmittel, die die Methylgruppe überhaupt angreifen, fast immer eine tiefgehende Spaltung des Moleküls bewirken. (Näheres s. Stoermer: Oxydation.) Da jedoch aromatische Kerne gegen oxydative Eingriffe sehr widerstandsfähig sind, kann man in aromatischen Verbindungen mit aliphatischen Seitenketten letztere fast immer oxydieren. Auch wenn die Seitenkette keine Methylgruppe, sondern ein längerer Alkylrest ist, entsteht infolge der Spaltbarkeit aliphatischer Komplexe als Oxydationsprodukt fast immer nur eine direkt am Kern stehende Carboxylgruppe[1]). Sind gleichzeitig Methylgruppen und längere Seitenketten vorhanden, so werden die längeren Seitenketten häufig zuerst oxydiert, und zwar verzweigte Ketten leichter als normale[2]); so liefern m- und p-Cymol (Methylisopropylbenzol) die beiden Toluylsäuren (Methylbenzoesäuren[3])), jedoch kommt auch das Gegenteil vor, wie die Oxydation von m- und p-Isobutyltoluol zu den entsprechenden Isobutylbenzoesäuren[4]) zeigt.

Auch Seitenketten, welche in mehrkernigen aromatischen Komplexen, z. B. im Naphthalin[5]), stehen, lassen sich im allgemeinen aboxydieren, doch tritt hier immerhin ziemlich leicht die oxydative Spaltung eines Ringes ein[6]) (s. S. 670). Ähnliches gilt von Seitenketten in heterocyclischen mehrkernigen Komplexen[7]), während sich z. B. das Pyridin und andere einkernige Heteroringe ganz wie das Benzol verhalten (vgl. II. Bd., S. 17).

Die **gebräuchlichsten Oxydationsmittel** für den vorliegenden Fall sind **Salpetersäure, Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat.**

Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so bewirkt Salpetersäure meist nur eine teilweise (s. S. 668), Chromsäuregemisch dagegen die vollständige Oxydation, doch hängt dies auch von der gegenseitigen Stellung der Seitenketten ab. Namentlich werden die o-Isomeren von Chromsäure ent-

[1]) S. jedoch Effront, B. *17*, 2331 (1884); ferner D. R. P. 21162; Frdl. 1, 28.
[2]) S. z. B. R. Meyer, B. *11*, 1283 (1878).
[3]) Noad, A. *63*, 289 (1847); Leeds, B. *14*, 484 (1881).
[4]) Kelbe und Pfeiffer, B. *19*, 1723 (1886); s. auch Widman und Bladin, B. *19*, 584 (1886). [5]) Ciamician, B. *11*, 272 (1878).
[6]) Guzzi und Grassi-Cristaldi, G. *22*, I, 44 (1892).
[7]) Literatur siehe v. Miller, B. *24*, 1900 (1891).

weder gar nicht angegriffen oder vollständig zerstört, wohl aber gelingt hier die Oxydation mit Kaliumpermanganat[1]). Seitenketten in p-Stellung werden leichter oxydiert als solche in m-Stellung. Salpetersäure oxydiert alle Arten von Seitenketten, wirkt aber nebenher sehr oft nitrierend (s. II. Bd., S. 11).

Ist nur eine oxydierbare Seitenkette vorhanden, so wird die Oxydierbarkeit derselben auch durch andere Substituenten beeinflußt. Eine in o-Stellung stehende negative Gruppe scheint die Oxydierbarkeit durch Chromsäure zu verhindern. Ferricyankalium[2]) wiederum, das sonst kaum gebraucht wird, sowie Kaliummanganat[3]) erweisen sich als besonders für derartige o-substituierte Verbindungen geeignet.

In den übrigen Fällen oxydiert man meist mit Chromsäureanhydrid in Eisessig oder mit „Chromsäuregemisch" (Kaliumbichromat und Schwefelsäure). Salpetersäure wird zur möglichsten Vermeidung ihrer nitrierenden Wirkung verdünnt.

Wählt man als Oxydationsmittel **krystallisierte Chromsäure** (CrO_3), so wendet man fast immer die berechnete Menge derselben an und arbeitet in Eisessiglösung. Entweder löst man das Ausgangsmaterial in Eisessig und läßt eine gleiche Lösung von CrO_3 allmählich zufließen[4]) oder man sorgt dafür, daß sich das Oxydationsmittel erst allmählich löst, indem die auf einem Platinkonus in einer Verengung des Kolbenhalses liegende Chromsäure von den siedenden Eisessigdämpfen getroffen oder in einem aufgesetzten Trichter nach und nach mit Eisessig übergossen[5]) wird. Auf diese Weise stellt man 3,4-Dibrombenzoesäure[6]) aus 3,4-Dibromtoluol (oder rohem Dibromtoluol) dar.

Chromsäure kann aber auch in anderen Lösungsmitteln benutzt werden.

So stellt man **p-Nitrobenzoesäure**[7]) dar, indem man 50 g p-Nitrotoluol mit einer Lösung von 250 g Chromsäure in 110 g Schwefelsäure und 450 g Wasser 18 Stunden am Rückflußkühler kocht.

Sehr viel häufiger als reine Chromsäure wird das sog. Chromsäuregemisch benutzt (40 Teile Kalium- oder noch besser Natriumbichromat und 55 Teile konzentrierter Schwefelsäure, die etwa mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt wird).

Man stellt **p-Brombenzoesäure**[8]) dar, indem man 150 g p-Bromtoluol mit 400 g Kaliumbichromat, 500 g Schwefelsäure und dem doppelten Volumen Wasser 12 Stunden lang kocht.

Daß man in ganz analoger Weise auch längere Seitenketten aboxydiert, zeigt die Darstellung der Anissäure (p-Methoxybenzoesäure[9])) aus Anethol, dem Hauptbestandteil des Anisöls.

$$\underset{\text{Anethol}}{CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH_3} \rightarrow \underset{\text{Anissäure}}{CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH}.$$

Darstellung von Anissäure. Man gießt 1 Teil Anisöl in eine 50° warme Lösung von 5 Teilen Kaliumbichromat in 10 Teilen Schwefelsäure und 20 Teilen Wasser. Die

[1]) S. Weith, B. *7*, 1057 (1857).

[2]) Noyes, B. *16*, 52 2296 (1883); Am. *8*, 178 (1886); *11*, 161 (1889); Wroblewsky, B. *15*. 1021 (1882). [3]) Fahlberg und List, B. *21*, 243 (1888).

[4]) Hammarsten, B. *14*, 71 (1881). [5]) Kolbe, J. pr. [2], *30*, 469 (1884).

[6]) Hübner, B. *8*, 560 (1875); Neville und Winther, B. *13*, 970 (1880).

[7]) Schlosser und Skraup, M. *2*, 519 (1881).

[8]) Jackson und Rolfe, Am. *9*, 84 (1887); Errera, G. *17*, 213 (1887).

[9]) Ladenburg und Fitz, A. *141*, 248 (1867).

Reaktion beginnt sogleich und dauert nur einige Minuten. Nach dem Erkalten wird die Säure abfiltriert und durch Umfällen aus Ammoniak gereinigt.

Während dies Beispiel zeigt, daß die Methoxygruppe die Oxydation einer Seitenkette nicht stört, kann man Verbindungen mit freiem Phenolhydroxyl auf diese Weise nicht oxydieren. Diese Oxydation geschah früher durch Schmelzen mit Kali[1]), jedoch mit mäßigem Erfolg (s. II, Bd., S. 16). Jetzt schützt man zweckmäßiger das freie Hydroxyl und oxydiert mit Permanganat, wofür sogleich ein Beispiel gegeben werden wird (S. 667). Überhaupt ist das Kaliumpermanganat (oder auch Kaliummanganat) ein vorzügliches und vielgebrauchtes Oxydationsmittel zur Schaffung von Carboxylgruppen. Eine wichtige Verwendung findet es zur Oxydation von o-substituierten Verbindungen (vgl. S. 665, 667).

o-Nitrobenzoesäure[2]) stellt man dar, indem man 500 g Nitrotoluol 1 Tag mit 650 g Kaliumpermanganat in 25 l Wasser und noch 1 Tag nach erneutem Zusatz von 850 g Permanganat in 25 l Wasser am Rückflußkühler kocht. Das unveränderte Nitrotoluol wird mit Dampf abgeblasen und die Lösung filtriert, eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Ganz ebenso kann man auch p-Nitrotoluol, p-Chlortoluol u. a. m. mit 2½ Mol. Permanganat oxydieren[3]). Die Ausbeuten sind gut.

Ebenso wie Phenolhydroxyle sind auch freie Aminogruppen bei der Oxydation störend. Dagegen gelingt die Oxydation mit neutraler Kaliumpermanganatlösung, wenn man die Aminogruppe durch Acylierung schützt.

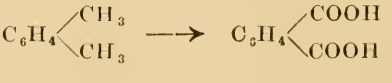
So kann man Acet-o-toluidid mit einer Ausbeute von 75—85% zu **Acetanthranilsäure**[4]) oxydieren, wenn man durch Zusatz von Magnesiumsulfat das auftretende Alkali unschädlich macht (s. II. Bd., S. 14).

Sekundäre Aminogruppen kann man durch Nitrosierung[5]) schützen.

Ist das Ausgangsmaterial bereits saurer Natur, so empfiehlt es sich der besseren Lösung wegen von vornherein, in alkalischer Lösung zu arbeiten.

Darstellung von Terephthalsäure. Löst man 5 g o- oder p-Toluylsäure in einer Lösung von 3 g NaOH in 250 ccm Wasser und versetzt auf dem Wasserbade so lange mit 5%iger Permanganatlösung, bis dieselbe nach längerem Erhitzen nicht mehr entfärbt wird, so erhält man nach Zerstörung des Überschusses durch Alkoholzusatz durch Filtrieren und Ansäuern Phthalsäure bez. Terephthalsäure[6]) in einer Ausbeute von ca. 90%.

In ganz analoger Weise kann man die Terephthalsäure[7]) und die Isophthalsäure[8]) auch direkt aus **p- oder m-Xylol darstellen.**



---

[1]) Jacobsen, B. *11*, 374, 573 (1878).
[2]) Monnet, Reverdin und Nölting, B. *12*. 443 (1879).
[3]) Michael und Norton, B. *10*, 580 (1877); Ullmann, Am. *16*. 533 (1894).
[4]) D. R. P. 94629; Frdl. IV, 146; s. auch Bedson und King, J. B. *1880*, 841.
[5]) D. R. P. 121287, Frdl. VI, 540; Vorländer, B. *34*, 1642 (1901).
[6]) Weith, B. *7*, 1058 (1874). [7]) Baeyer, A. *245*, 139 (1888).
[8]) Fittig und Velguth, A. *148*, 11 (1868).

Es wurde vorher (S. 666) bereits darauf hingewiesen, daß die Oxydation der homologen Phenole zu Phenolcarbonsäuren früher große Schwierigkeiten machte. Diese Schwierigkeit ließ sich dadurch überwinden, daß man die Hydroxylgruppe mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure verestert, was sehr bequem möglich ist.

Darstellung von p-Oxybenzoesäure[1]) in fast theoretischer Ausbeute. Durch Eintragen von Kaliumpyrosulfat in die 60—70° heiße konzentrierte Lösung von p-Kresol wird letzteres in das Kaliumsalz der Kresolschwefelsäure übergeführt. Dies wird mit dem gleichen Gewicht Kaliumhydroxyd in wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbad etwas mehr als die berechnete Menge Permanganat in 4%iger Lösung zugegeben. Nachdem mit Alkohol der Permanganatüberschuß zerstört ist, wird heiß filtriert und angesäuert. Die Säure fällt zum Teil aus; der Rest wird ausgeäthert.

Natürlich kann man die Hydroxylgruppe auch durch Alkylierung[2]) schützen (vgl. S. 665).

Daß die Oxydation solcher Seitenketten, zu denen in o-Stellung ein negativer Substituent vorhanden ist, mit den üblichen Oxydationsmitteln nicht ausführbar ist, wurde schon erwähnt (S. 665), ebenso, daß sich in solchen Fällen das rote Blutlaugensalz und Kaliummanganat als brauchbar erwiesen haben.

Darstellung von o-Sulfamidbenzoesäure. Die wegen ihres Zusammenhanges mit dem Saccharin so wichtige o-Sulfamidbenzoesäure[3]) wurde zuerst so dargestellt, daß je 3 g o-Toluolsulfamid mit 75 g Ferricyankalium, 30 g Kaliumhydrat und 300 g Wasser gekocht wurden. Sehr viel besser, mit fast theoretischer Ausbeute, gelingt die Oxydation des o-Toluolsulfamids mit alkalischem Kaliummanganat[4]). Letzteres wird durch Zusammenschmelzen von zwei Teilen Kaliumhydroxyd mit einem Teil Braunstein und Lösen in Wasser erhalten. Der Manganatgehalt der Lösung wird mit Oxalsäure titriert. Das o-Toluolsulfamid wird mit überschüssiger Manganatlösung einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Beendigung der Oxydation (d. h. wenn das aus einer Probe isolierte Produkt völlig sodalöslich ist) wird fast neutralisiert, von Braunstein abfiltriert, eingedampft, angesäuert und ausgeäthert.

Salpetersäure wird man ihrer nitrierenden Wirkung wegen als Oxydationsmittel tunlichst vermeiden. Für die gleich noch näher zu besprechenden Fälle, wo sie unentbehrlich erscheint, muß man die Nitrierwirkung durch Verdünnung auf das Mindestmaß zu beschränken suchen.

In Fällen, in denen das Ausgangsmaterial bereits nitriert war und dadurch die Gefahr weiterer Nitrierung fortfiel, hat man auch Salpetersäure und zuweilen sogar in hoher Konzentration, mit Erfolg verwendet.

So hat man die drei möglichen **Dinitrophthalsäuren**[5]) aus den Dinitroxylolen durch Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge Salpetersäure (D. 1,5) auf 140—170° und **2,4,6-Trinitrobenzoesäure**[6]) aus 2,4,6-Trinitrotoluol sogar mit fünf Teilen starker Salpetersäure und zehn Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei 150—200° dargestellt.

In der Technik scheint auch die elektrolytische[7]) Oxydation rationell durchführbar zu sein, doch dürfte diese Methode für das Laboratorium vorläufig noch wenig in Betracht kommen.

---

[1]) Heymann und Königs, B. *19*, 705 (1886).
[2]) S. z. B. Ach und Knorr, B. *36*, 3067 (1903).
[3]) Noyes, Am. *8*, 178 (1886); s. auch B. *16*, 52, 2296 (1883); Am. *11*, 161 (1889)
[4]) Fahlberg und List, B. *21*, 243 (1888).
[5]) Haeußermann und Martz, B. *26*, 2982 (1893).
[6]) D. R. P. 77559; Frdl. IV, 34.
[7]) D. R. P. 117129; C. *1901*, I, 285; Frdl. VI. 110.

Eine spezielle Oxydationsmethode, die aber auch mehr für die Technik als für das Laboratorium von Wert ist, beruht darauf, daß man die Methylgruppe erschöpfend chloriert und dann nach den üblichen Methoden, z. B. durch Erhitzen mit Kalkmilch, die Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt (vgl. S. 632). So gewinnt man technisch Benzoesäure[1]) aus Toluol.

Daß man durch gleichzeitige Oxydation mehrerer Seitenketten mehrbasische Säuren erhält, geht aus dem Gesagten zur Genüge hervor. Bezüglich der Methoden ist dem schon Angeführten (vgl. S. 666) nichts Neues zuzufügen.

Will man dagegen von den vorhandenen Seitenketten nur einen Teil[2]) oxydieren, so scheint man bisher fast ausschließlich auf die Salpetersäure angewiesen zu sein. Hier ist der Erfolg in außerordentlich hohem Maße von dem Ausprobieren der richtigen Konzentration abhängig.

Darstellung von Tetramethylbenzoesäure. Kocht man 10 g Pentamethylbenzol in 30 g Benzol mit 1 kg Salpetersäure (1 Vol. Säure von der D. 1.4 mit 5 Vol. Wasser) etwa 60 Stunden am Rückflußkühler, so entsteht Tetramethylbenzoesäure[3]). Die Reinigung von gleichzeitig gebildeten Nitroverbindungen geschieht so, daß man alle sauren Produkte aus dem Benzol in Ammoniumcarbonatlösung hineinschüttelt dann die Nitrokörper zu Aminoverbindungen reduziert und die Tetramethylbenzoesäure aus salzsaurer Lösung mit Wasserdampf abbläst. Verdünntere Salpetersäure liefert untrennbare Säuregemische, starke dagegen nitrierte Kohlenwasserstoffe.

Von der Regel (vgl. S. 664), daß längere Seitenketten stets völlig zu Carboxylgruppen aboxydiert werden, gibt es einige Ausnahmen.

Merkwürdig ist es, daß man Benzalaceton mit Natriumhypobromit ganz glatt zu Zimtsäure[4]) oxydieren kann.

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,NaOBr = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COONa + CHBr_3 + 2\,NaOH$$

Darstellung von Zimtsäure. 15 Teile Benzalaceton werden mit einer Lösung von 48 Teilen Brom in 650 Teilen 4%iger Natronlauge auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, bis in der Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachgewiesen werden kann.

Darstellung von o-Nitrozimtsäure. Analog kann man 20 Teile o-Nitrobenzalaceton mit 800 Teilen 3%iger Natriumhypochloritlösung quantitativ zu o-Nitrozimtsäure oxydieren.

Die wichtigste derartiger Reaktionen ist die Oxydation der Arylmethylketone vom Typus des Acetophenons zu α-Ketosäuren[5]). Diese Reaktion, die in der aliphatischen Reihe nur ausnahmsweise stattfindet (vgl. S. 672), bildet für aromatische α-Ketosäuren meist die bequemste Darstellung (vgl. S. 658), da die betreffenden Ketone durch die Friedel-Craftssche-

---

[1]) Lunge und Petri, B. *10*, 1275 (1877); Jacobsen, J. *1881*, 1272; Schultze, D. R. P. 82927; Frdl. IV, 143; B. *28*, Ref. 879 (1895).

[2]) Reuter, B. *17*, 2028 (1884); Brückner, B. *9*, 405 (1876); Fittig, A. *141*, 111 (1867); Jacobsen, B. *15*, 1855 (1882). [3]) Gottschalk, B. *20*, 3287 (1887).

[4]) D. R. P. 21162; Frdl. I, 28; vgl. auch Einhorn und Gernsheim, A. *284*, 117 (1894).

[5]) Claus und Schüler, B. *18*, 1857 (1885); *19*, 230, 3182 (1886); J. pr. [2]. *41*, 396, 483 (1890); *42*, 508 (1890); *43*, 138 (1891); *44*, 77 (1891); *45*, 377 (1892). *46*, 471 (1892); *47*, 120 (1893); Buchka, Irish, B. *20*, 386, 1762 (1887); Widman, B. *21*, 2230 (1888); Glücksmann, M. *11*, 216 (1890); V. Meyer, B. *29*, 846 (1896); *30*, 1273 (1897), A. *264*, 139, 147 (1891); v. Scherpenzeel, R. *19*, 377 (1901). *20*, 328 (1901).

Synthese sehr bequem zugänglich sind. Die Oxydation geht jedoch auch hier leicht weiter zur völligen Aboxydation, und man kann die (unvorsichtige) Oxydation derartiger Ketone auch sehr vorteilhaft zur Darstellung gewöhnlicher Kerncarbonsäuren benutzen. Ist die o-Stellung zur Ketogruppe durch einen Alkylrest besetzt, so tritt diese zweite Phase der Oxydation anscheinend viel schwerer ein.

Zur **Darstellung von α-Ketosäuren** oxydiert man stets unter Eiskühlung mit alkalischer Permanganatlösung. Darstellung von Benzoylameisensäure[1]) s. II. Bd., S. 10.

Zuweilen scheint es auch praktisch zu sein, die Methylketone zunächst mit Brom in Schwefelkohlenstoff in Brommethylketone[2]) umzuwandeln und diese mit Permanganat zu oxydieren. Bei aliphatischen Ketonen läßt sich diese Oxydation ohne Zerfall des Moleküls ausführen, wenn das eine der Carbonylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff enthält (vgl. S. 672).

$$\underset{\text{Pinakolin}}{(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Trimethylbrenztraubensäure}}{(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot COOH}.$$

Darstellung von Trimethylbrenztraubensäure. 20 g unter Wasser befindliches Pinakolin liefern bei der Oxydation mit einer Lösung von 60 g Permanganat und 20 g Natron in 2 l Wasser Trimethylbrenztraubensäure[3]). Die filtrierte Lösung wird neutralisiert, eingeengt, angesäuert und ausgeäthert. Analog entsteht **Pinoylameisensäure**[4]) aus Pinonsäure.

Zur **Darstellung von Kerncarbonsäuren**[5]), also z. B. im obigen Fall von **Benzoesäure,** braucht man in den meisten Fällen nur das oben angegebene Alkali fortzulassen und ohne Kühlung zu oxydieren. Bei den o-substituierten Ketonen (vgl. oben) erwärmt man mit neutraler oder angesäuerter Permanganatlösung oder auch mit verdünnter Salpetersäure. Natürlich können hierbei eventuell andere Seitenketten mit oxydiert werden.

Hier sei auch eine sehr merkwürdige Reaktion[6]) angeführt, mit deren Hilfe man fettaromatische Ketone unter vollständiger Erhaltung auch längerer und verzweigter Seitenketten in Carbonsäuren gleicher Kohlenstoffanzahl oder deren Amide überführen kann. Diese Umwandlung findet statt, wenn man die Ketone mit gelbem Schwefelammonium erhitzt und erklärt sich wahrscheinlich so, daß sich die Ketone zunächst unter Wanderung des Carbonylsauerstoffs in eine CH_3-Gruppe der gleichen Seitenkette in Aldehyde umlagern, die dann zu Säuren oxydiert werden.

Man sättigt konzentriertes wäßriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, löst in 10 g der Flüssigkeit 1 g Schwefel und erhitzt 2—3 g Keton mit dieser Lösung 5—6 Stunden auf 200—220°. So entsteht aus Acetophenon **Phenylessigsäure** und deren Amid, aus Naphthyläthylketon **Naphthylpropionsäure** und deren Amid und aus Isobutyl-p-tolylketon, z. B. **p-Tolylisovaleriansäure** und deren Amid

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH\langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

[1]) Glücksmann, M. *11*, 246 (1890). [2]) Verley, Bl. [3], *17*, 912 (1897).
[3]) Glücksmann, M. *10*, 771 (1889).
[4]) Ertschikowsky, B. *32*, 2079 Anm. (1899); s. auch Baeyer, B. *29*, 1912 (1896).
[5]) Z. B. Claus und Fickert, B. *19*, 3182 (1886) und in anderen Arbeiten von Claus; s. S. 668, Fußnote 5.
[6]) Willgerodt, J. pr. *80*, 183, 192; *81*, 74; C. *1909*, II, 980, 981, *1910*, I, 820.

Die Ausbeuten an Säure und Amid werden aber um so geringer, je größer die Zahl der Kohlenstoffatome in der Seitenkette wird und die Reaktion findet etwa zwischen den Valeryl- und Heptylketonen ihre Grenze.

Über die Oxydation von Phenylresten zu Carboxyl s. II. Bd., S. 132.

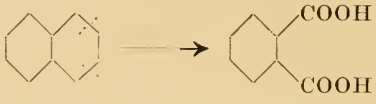
Ketogruppen, die zwischen zwei aromatischen Kernen stehen, sind sehr beständig gegen oxydative Eingriffe; infolgedessen kann man Diarylketone mit Seitenketten sehr glatt zu **Ketosäuren** oxydieren und bei Kohlenwasserstoffen von entsprechender Struktur auch Ketogruppe und Carboxylgruppe in einer einzigen Oxydation erzeugen.

Darstellung von p-Benzoylbenzoesäure. p-Benzoylbenzoesäure (Benzophenon-p-Carbonsäure) läßt sich sowohl aus Benzyltoluol[1]) als auch aus Phenyltolylketon[2]) in üblicher Weise, z. B. mit Chromsäuregemisch, darstellen.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

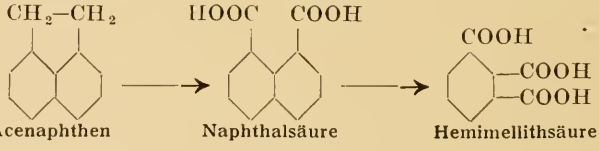
Eine besondere Kategorie von Seitenkettenoxydationen bildet die Oxydation kondensierter mehrkerniger Komplexe, die unter Aufspaltung des einen Ringes zu o-Dicarbonsäuren führt (vgl. II. Bd., S. 134ff.)

Das wichtigste Beispiel hierfür ist die **technische Gewinnung der Phthalsäure** aus Naphthalin.



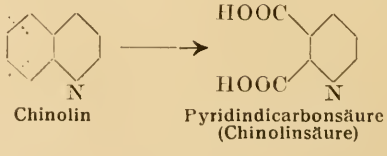
Das zweckmäßigste Verfahren[3]) ist, das Napthalin mit 15 Teilen starker Schwefelsäure und einem halben Teil Quecksilbersulfat auf über 300° zu erhitzen, doch können auch andere Oxydationsmittel[4]) mit Ausnahme von Chromsäure (vgl. S. 664) verwendet werden.

Natürlich können auch höherbasische Säuren so dargestellt werden. Die bequemste **Darstellung der Hemimellithsäure** (Benzol-1,2,3-Tricarbonsäure) ist z. B. eine doppelte derartige Oxydation des Acenaphthens[5]).



Über die Ausführung dieser Oxydationen läßt sich prinzipiell nichts Neues sagen. Bei dem eben gewählten Beispiel wird die erste Oxydation durch Kochen mit Eisessig und Natriumbichromat, die zweite mit Kaliumpermanganat ausgeführt.

Sind gleichzeitig homocyclische und heterocyclische Kerne vorhanden, so werden, besonders in alkalischer Lösung, gewöhnlich die ersteren aufgespalten (vgl. II. Bd., S. 136).



---

[1]) Plaskuda und Zincke, B. *6*, 907 (1873); *7*, 987 (1874); s. auch Behr und Dorp, B. *7*, 17 (1874); Senff, A. *220*, 236 (1883).

[2]) Zincke, A. *161*, 98 (1872). [3]) D. R. P. 91202; C. *97*, I, 1040.

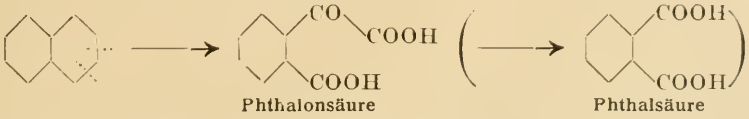
[4]) S. z. B. D. R. P. 86914, D. R. P. 79693; Frdl. IV, 162, 163.

[5]) Graebe, Gfeller und Bossel, B. *25*, 653 (1892); *26*, 1797 (1893).

Pyridin-$\alpha\beta$-dicarbonsäure (Chinolinsäure)[1]) stellt man dar, indem man Chinolin in einer Lösung von ungefähr ebensoviel Kaliumhydroxyd in Wasser suspendiert und während des Siedens am Rückflußkühler so lange allmählich Permanganatlösung zugießt, bis sich im Kühler kein Öl mehr zeigt (10—12 Stunden, ca. 9 g Permanganat für jedes Gramm Base). Nach dem Erkalten wird filtriert, mit Salpetersäure neutralisiert, eingeengt, vom auskrystallisierten Salpeter abfiltriert, durch Zusatz von Calciumnitrat die Oxalsäure gefällt und nach erneutem Einengen die Chinolinsäure als Bleisalz gefällt.

Phenylpyridin liefert je nach der Art des Oxydationsmittels Pyridincarbonsäure[2]) oder Benzoesäure[3]) (vgl. II. Bd., S. 132).

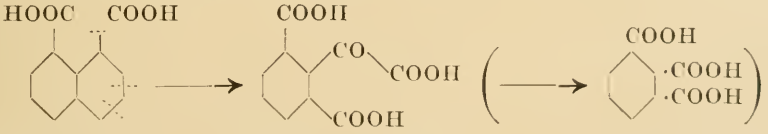
Auch bei der Oxydation mehrkerniger Verbindungen lassen sich unter geeigneten Umständen **α-Ketosäuren** isolieren, die ja relativ oxydationsbeständig sind (vgl. S. 668). So kann man bei der Oxydation des Naphthalins (vgl. S. 670) nach folgendem Verfahren als Zwischenprodukt Phthalonsäure[4]) darstellen.



Phthalonsäure Phthalsäure

Darstellung der Phthalonsäure. Man kocht 100 g Naphthalin, 625 g Permanganat und 6¼ l Wasser bis zur Farblosigkeit am Rückflußkühler. Dann wird eingedampft, nach dem Erkalten filtriert und nach Zusatz von 220—240 g Schwefelsäure zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand wird mit Äther ein Gemisch von Phthalonsäure und Phthalsäure und aus diesem Gemisch mit kaltem Wasser die Phthalonsäure extrahiert (80—95 g Ausbeute).

Ähnlich kann man durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung aus der Naphthalsäure an Stelle der vorher erwähnten Hemimellithsäure (S. 670) als Zwischenprodukt **Phenylglyoxyldicarbonsäure**[5]) erhalten.



Naphthalsäure Phenylglyoxyldicarbonsäure Hemimellithsäure

Über die oxydative Aufspaltung alicyclischer Ringe zu Carbonsäuren s. II. Bd., S. 137).

5. Darstellung von Carbonsäuren durch Spaltung oder Umlagerung verschiedener Verbindungen.

Bei der Oxydation zahlreicher, namentlich aliphatischer Verbindungen entstehen unter Spaltung des Moleküls Carbonsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, doch verlaufen diese Vorgänge meist so kompliziert, daß sie sich nicht als Darstellungsmethoden verwenden lassen.

Abgesehen von der schon im vorigen Abschnitt besprochenen völligen Oxydation von Seitenketten aromatischer Kerne gibt es nur noch zwei Kate-

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, R. *1*, 107 (1882).

[2]) Skraup und Cobenzl, M. *4*, 477 (1883).

[3]) Tschitschibabin, B. *37*, 1373 (1904).

[4]) D. R. P. 79693 u. 86914; Frdl. IV, 162 u. 163; Gräbe und Truempy, B. *31*, 369 (1898).

[5]) Graebe und Bossel, B. *26*, 1797 (1893).

gorien von Oxydationsspaltungen, deren Verlauf sich mit einiger Sicherheit voraussehen läßt.

a) Spaltung oder Umlagerung von Ketonen.

(Vgl. das Kapitel „Oxydation" von R. Stoermer, II. Bd., S. 119.)

Ketone werden von Chromsäuregemisch oder anderen kräftigen Oxydationsmitteln an der Ketogruppe gespalten. Je nachdem die Carbonylgruppe an dem einen oder dem andern Alkylrest bleibt, sind zwei Möglichkeiten der Spaltung vorhanden, so daß bei unsymmetrisch gebauten Ketonen vier Spaltungsprodukte denkbar sind und auch in der Tat entstehen[1]). Zuerst wird wahrscheinlich eine neben dem Carbonyl stehende Gruppe hydroxyliert und dann das Molekül zwischen dieser und dem Carbonyl gespaltet. Vorzugsweise wird im allgemeinen diejenige Nachbargruppe hydroxyliert, die am wenigsten Wasserstoff enthält, so daß z. B. die Ketone $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ ziemlich glatt die Säure $R \cdot COOH$ und Essigsäure liefern.

Aus Methylpentadecylketon $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. S. 744) wird **Pentadecansäure**[2]) und analog **Myristinsäure** dargestellt. Über die Ausführung der Oxydation, die mit Chromsäuregemisch oder auch mit Permanganat[3]) geschieht, ist nichts Neues zu sagen.

Bei Anwendung anderer Oxydationsmittel ist jedoch auch der Verlauf der Oxydation oft ein anderer[4]). Vgl. die Darstellung der Zimtsäure aus Benzylidenaceton S. 668.

Steht an einer der Nachbargruppen gar kein Wasserstoff mehr, so verläuft die Oxydation meist ganz einheitlich, indem das Carbonyl dann an diesem tertiären Rest haften bleibt. Sowohl aus der Carbonylgruppe als auch aus der abgespalteten Nachbargruppe, wenn diese primär ist, werden Carboxylgruppen. Man erhält also ein Gemisch von Säuren, und wenn diese sich leicht trennen lassen, kann das Verfahren zur Konstitutionsbestimmung (vgl. S. 647) und als Darstellungsmethode benutzt werden.

Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure entsteht Trimethylessigsäure[5]) (vgl. S. 669).

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_3 + 4\,O \;=\; (CH_3)_3 \cdot C \cdot COOH + CO_2 + H_2O.$$

Mit alkalischem Permanganat kann man auch hier zuweilen ohne Spaltung des Moleküls zu α-Ketosäuren (s. S. 669) gelangen, wenn der Carbonylgruppe ein tertiäres Kohlenstoffatom benachbart steht (wie dies bei den Arylmethylketonen stets der Fall ist[6])).

Hierher gehört auch Überführung cyclischer Ketone in Lactone durch Sulfomonopersäure oder Ammoniumpersulfat (II. Bd., S. 51).

Sekundäre Alkohole, die durch Oxydation zunächst Ketone liefern, können natürlich genau so durch Oxydation gespalten werden wie die Ketone selbst. Vgl. z. B. die Darstellung der Adipinsäure aus Cyclohexanol (II. Bd., S. 137).

[1]) Wagner, J. pr. [2], *44*, 257, 300 (1891); s. auch Popow, B. *5*, 38 (1872), A. *161*, 285 (1872). [2]) Krafft, B. *12*, 1669, 1671 (1879).
[3]) Hercz, A. *186*, 257 (1877); Wagner, J. pr. [2], *44*, 304 (1891).
[4]) Tollens, A. *206*, 257 (1881); vgl. II. Bd., S. 119.
[5]) Friedel und Silva, B. *6*, 146 (1873).
[6]) Glücksmann, M. *10*, 771 (1889).

Speziell zur Bildung von Trialkylessigsäuren führt eine eigenartige Spaltung der Trialkylacetophenone vermittels Natriumamid[1]), die zunächst Säureamide liefert.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CRR'R'' + NaNH_2 + H_2O = C_6H_6 + NH_2 \cdot CO \cdot CRR'R'' + NaOH.$$

Die Arbeitsweise ist kurz die folgende: Man löst 1 Mol. des Ketons in dem 4—5fachen Volumen Benzol oder Toluol, setzt der Lösung 1½ Mol. feingepulvertes Natriumamid hinzu, kocht 4—5 Stunden am Rückflußkühler und zersetzt die Masse durch tropfenweise Zugabe von Wasser. Die hierbei ausgeschiedenen Säureamide sind gegen Kalilauge gewöhnlich beständig. Zur Überführung in die entsprechende Säure löst man das Amid in konzentrierter Schwefelsäure, versetzt die Lösung mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat, gibt zur Lösung etwas Wasser, verdünnt nach beendigter Reaktion mit Wasser, und entzieht der Lösung die meist flüssigen Säuren durch Ausschütteln mit Äther.

Dialkylallylessigsäuren ließen sich nach dieser Methode nicht gewinnen. Die Darstellung der für dies Verfahren wichtigen Trialkylacetophenone gelingt durch Alkylierung des Acetophenons oder seiner Homologen mit Hilfe von Natriumamid[2]).

Auch rein aromatische Ketone vom Typus des Benzophenons lassen sich analog in Säureamide spalten[3]), doch dürfte dies kein größeres präparatives Interesse beanspruchen.

Ganz anders, nämlich ohne Spaltung des Moleküls verläuft eine interessante, S. 669 näher besprochene Reaktion, nach der fettaromatische Ketone (Phenylalkylketone) beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium Säureamide und Säuren von gleicher Kohlenstoffanzahl liefern[4]).

So wurden gespalten Acetophenon, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und Isobutyl-p-tolylketon, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutyl-p-pseudocumylketon, Methylmesitylketon, α-Naphthylmethylketon und Aethylphenylketon. Aus Methylphenylketon und Methyltolylketon entstanden als Nebenprodukte auch Thiophenabkömmlinge, aus dem Acetophenon z. B. 2,4- und 2,5-Diphenyl-thiophen.

b) Oxydation von ungesättigten Verbindungen.

Bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Chromsäure oder Permanganat findet stets Spaltung an der Stelle der Doppelbindung statt (vgl. jedoch S. 668), und wenn an den doppelt

---

[1]) Haller und Bauer, C. r. *148*, 127; C. *1909*. I, 912; C. r. *149*, 5; C. *1909*. II, 600; C. r. *153*, 21; C. *1911*, II, 551; A. ch. [8], *28*, 373; C. *1913*. I, 1873.

[2]) Haller und Bauer, C. r. *148*, 70; C. *1909*. I, 647; C. r. *153*, 21; C. *1911*. II, 551; A. ch. [8], *28*, 373; C. *1913*, I, 1873.

[3]) Haller und Bauer, C. r. *147*, 824; C. *1909*. I, 24; Lucas, A. ch. [8], *17*, 127; C. *1909*. II, 22.

[4]) Willgerodt, B. *20*, 2467 (1887); C. *1887*, 1309; B. *21*, 534 (1888), C. *1888*, 402; J. pr. [2] *80*, 183 (1909); C. *1909*, II, 980. — C. Willgerodt und F. Merk, J. pr. [2] *80*, 192; C, *1909*, II, 981. — C. Willgerodt und W. Hambrecht, B. *43*, 189 (1909); C, *1910*, I, 820. — C. Willgerodt und Th. Scholtz, J. pr. [2] *81*, 382 (1910); C. *1910*, I, 1969.

gebundenen Kohlenstoffatomen noch je ein Wasserstoffatom vorhanden war, sind die Oxydationsprodukte Carbonsäuren (oder Aldehyde). Als Darstellungsmethode ist diese Reaktion selten geeignet, doch ist sie von großem Wert für die Konstitutionsaufklärung ungesättigter Verbindungen (s. S. 750 sowie „Doppelte und Dreifache Bindung" und II. Bd., S. 127 ff.).

Erwähnenswert als Beispiel ist vielleicht, daß man durch Oxydation von Allylessigsäure mittels Ozon den Halbaldehyd der Bernsteinsäure[1]) darstellen kann.

B. Direkte Einführung der Carboxylgruppe in andere Komplexe mit Hilfe von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und anderen Kohlensäurederivaten.

1. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkalihydrat oder Alkalialkoholat.

Ätzkali addiert in der Hitze (100°) Kohlenoxyd unter Bildung von ameisensaurem Kali[2])

$$KOH + CO = HCOOK,$$

und in ganz analoger Weise liefert Natriummethylat bei 160° Natriumacetat, Natriumäthylat liefert Propionat[3]) usw.

$$RONa + CO = R \cdot COONa.$$

In den höheren Reihen verläuft die Reaktion jedoch so schlecht[4]), daß sie als Darstellungsmethode nicht brauchbar ist.

Nur **Ameisensäure**[5]) wird auf diesem Wege technisch gewonnen, indem man feuchtes Kohlenoxyd bei 200° oder unter Druck bei niedrigerer Temperatur auf Natronkalk einwirken läßt.

2. Einwirkung von Kohlensäure auf Metallalkyle und Metallalkylhalogenide.

Die Natriumalkyle addieren Kohlensäure unter Bildung fettsaurer Salze, doch gelingt diese Reaktion nur mit Natriummethyl und Natriumäthyl, die Acetat bez. Propionat liefern[6])

$$C_2H_5 \cdot Na + CO_2 = C_2H_5 \cdot COONa.$$

Auch die Natriumverbindungen der Alkylacetylene addieren Kohlensäure. So entsteht aus Methylacetylennatrium Tetrolsäure[7]) und andere Acetylencarbonsäuren (Alkylpropiolsäuren).

$$\underset{\text{Methylacetylennatrium}}{CH_3 \cdot C \equiv CNa} + CO_2 = \underset{\text{Tetrolsaures Natrium}}{CH_3 \cdot C \equiv C \cdot COONa}.$$

[1]) Harries, Alefeld, B. *42*, 159, 166 (1909).

[2]) Berthelot, A. *97*, 125 (1856); C. r. *41*, 955 (1855).

[3]) Geuther und Froelich, A. *202*, 288 (1880).

[4]) Looss, A. *202*, 321 (1880); Poetsch. A. *218*, 56 (1883); s. a. Nef, A. *318*, 185 (1901); Beatty, Am. *30*, 224 (1903).

[5]) Geuther, A. *202*, 317 (1880); Merz und Tibiriça, B. *13*, 23 (1880); D. R. P. 86419; C. *96*, II, 221, Frdl. IV, 20. — Siehe auch D. R. P. 169730; C. *1906*, I, 1584, Frdl. VIII, 61.

[6]) Wanklyn, A. *107*, 125 (1858); *111*, 234 (1859); A. Suppl. *6*, 120 (1868).

[7]) Lagermark, B. *12*, 853 (1879); Faworsky, J. pr. [2], *37*, 417 (1888); Jocicz, *JK 29*, 90; C. *97*, I, 1011; Moureu, D. R. P. 132802; C. *1902*, II, 169, Frdl. VI, 1276.

Natürlich lassen sich auf diesem Wege nur solche Acetylencarbonsäuren erhalten, in denen die dreifache Bindung benachbart zur Carboxylgruppe steht.

Darstellung von Propylacetylencarbonsäure[1]. 8 g Propylacetylen werden mit etwas weniger als der berechneten Menge metallischen Natriums 5 Stunden auf 100° erhitzt, die so erhaltene Natriumverbindung in trockenem Äther eingetragen und so lange ein langsamer trockener Kohlensäurestrom eingeleitet, bis das Pulver in Wasser völlig löslich ist (ca. 24 Stunden). Dann wird das Salz in wäßriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Säure im Vakuum destilliert.

Technische Darstellung von Heptincarbonsäure[2]. 1 kg Heptin wird in wasserfreiem Äther gelöst und 240 g (1 Atom) möglichst fein verteiltes Natrium zugesetzt und die Reaktion eventuell durch Erwärmen zu Ende gebracht. Dann leitet man so lange trockene Kohlensäure ein, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht ist, versetzt mit Eiswasser, scheidet vom Äther und säuert die wäßrige Lösung an. Die Säure wird ausgeäthert und im Vakuum destilliert.

Nach dieser Methode sind mehrere derartige Acetylencarbonsäuren erhalten worden, doch gibt es jetzt ein zweckmäßigeres Verfahren (s. S. 678).

Auch die Zinkalkyle liefern durch Kohlensäureaddition Fettsäuren[3]), doch ist dies Verfahren durch das weit bequemere und allgemeiner anwendbare Grignardsche vollkommen verdrängt worden.

Das in den letzten Jahren zu so außerordentlicher Wichtigkeit gelangte Grignardsche Verfahren beruht darauf, daß metallisches Magnesium sich in einer absolut ätherischen Lösung irgendeines Halogenalkyls R · Hal, unter Bildung einer additionellen Verbindung R · Mg · Hal (mit einem Molekül Äther) auflöst. Diese Verbindung, die gar nicht isoliert zu werden braucht, sondern direkt in der ätherischen Lösung verarbeitet wird, reagiert im allgemeinen genau wie die Zinkalkyle und erlaubt nun, alle die früher so unbequem auszuführenden Metallalkylsynthesen ganz mühelos durchzuführen[4]). (Vgl. auch den Abschnitt „Metallorganische Verbindungen" dieses Werkes.)

Die Metallalkylhalogenide, die sich aus aliphatischen wie aus aromatischen Halogenverbindungen erhalten lassen, addieren trockene Kohlensäure

$$R \cdot Mg \cdot Hal + C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix} = R \cdot C\begin{matrix}\diagup OMgHal \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

und die entstandenen Additionsprodukte zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Carbonsäuren[5]) (s. a. S. 678).

$$R - C\begin{matrix}\diagdown OMgHal \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix} + H_2O = R - C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix} + Mg\begin{matrix}\diagup Hal \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Die seit ihrer Auffindung schon für eine große Reihe von Synthesen sonst schwierig erhältlicher aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren benutzte Methode ist sehr bequem und liefert in vielen Fällen vorzügliche Ausbeuten. Ihr Gelingen hängt in erster Linie von der absolut trockenen Beschaffenheit aller verwendeten Materialien und Gefäße ab.

---

[1]) Faworsky, J. pr. [2], *37*, 420 (1888).

[2]) Moureu, D. R. P. 132802; C. *1902*, II. 169. Frdl. VI, 1276.

[3]) Schmitt, J. pr. [2], *42*, 568 (1890). Über eine eigenartige Verwendung des Quecksilberdiäthyls zur Synthese aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren s. Schorigin, B. *41*, 2717 (1908).

[4]) Grignard, Ann. de l'Université de Lyon. Neue Serie. *1901*, Heft 6, 1; C. *1901*, II, 622; A. ch. [7]. *24*, 435.

[5]) Grignard, l. c.: Houben und Kesselkaul, B. *35*, 2519. 3695 (1902).

Die Lösung des Magnesiums und damit die Bildung des Alkylmagnesiumhalogenids geht bei den einfacheren Halogenverbindungen gewöhnlich leicht bei Siedetemperatur des Äthers vor sich. Bei komplizierteren Verbindungen muß man diese Reaktion durch Katalysatoren, wie Äthylmagnesiumbromid[1]) oder Jod[2]), unterstützen oder man „aktiviert" das Magnesium durch Vorbehandlung mit Joddämpfen[3]).

Zur **Darstellung von Benzoesäure**[4]) werden 2.4 g Magnesiumspäne unter Zusatz von einem Körnchen Jod mit einer Mischung von 20.4 g Jodbenzol und 40 ccm absolutem Äther am Rückflußkühler erhitzt, bis die Flüssigkeit auch nach Entfernung der Wärmequelle im Sieden bleibt. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat und der größte Teil des Magnesiums in Lösung gegangen ist, kocht man noch ½ Stunde, kühlt mit Eiswasser ab und leitet durch die erhaltene Lösung unter Kühlung 2—3 Stunden lang einen mäßigen Strom trockener Kohlensäure. Dann versetzt man die Reaktionsmasse mit Eisstückchen und fügt ein Gemisch von 15 ccm starker Salzsäure mit ebensoviel Wasser zu. Die Benzoesäure wird ausgeäthert und durch Umfällen aus alkalischer Lösung gereinigt. (Ausbeute 10—11 g.) Auch das billigere Brombenzol läßt sich zu dieser Synthese gut verwenden[5]). Gelegentlich kann aber die Ausbeute an Benzoesäure durch weitere Reaktion des primär entstehenden, von Äther in Lösung gehaltenen Brommagnesiumbenzoats mit noch unverändertem Phenylmagnesiumbromid stark zu Gunsten der Bildung von Benzophenon und Triphenylcarbinol usw. herabgedrückt werden[6]).

Darstellung von Triphenylessigsäure[7]). 10 g reines Triphenylchlormethan wird mit 1 g Jod in absolutem Äther gelöst und mit 2 g Magnesium zum gelinden Sieden erhitzt, während man trockene Kohlensäure einleitet und hin und wieder den abgeblasenen Äther ersetzt. Nach ca. 3 Stunden, wenn das rote lösliche Zwischenprodukt verschwunden und die Flüssigkeit von einem hellgelben Niederschlag erfüllt ist, schüttelt man mit 60 ccm Wasser gut durch, versetzt allmählich in einer Schale mit 40 ccm starker Salzsäure und kocht 5 Minuten lang. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Säure wird aus Alkali umgefällt. (Ausbeute 83% der Theorie = 8.5 g.)

Um bei dieser neuen wichtigen Methode den Umfang ihrer Verwendbarkeit anzudeuten, soll kurz angegeben werden, welche Säuren auf diesem Wege bisher gewonnen worden sind. Besser verläuft die Synthese häufig noch unter Benutzung von Chlorkohlensäureester (s. S. 677).

Fettsäuren[8]): Essigsäure, Propionsäure, Isovaleriansäure, Isocapronsäure und Heptylsäure.

Arylfettsäuren[9]): Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Phenylbuttersäure und Triphenylessigsäure.

Aromatische Kernearbonsäuren[10]): Benzoesäure und Naphthoesäure. Brombenzoesäure und Bromnaphthoesäure.

Hydroaromatische Säuren[11]): Hexahydrobenzoesäure, Hexahydro-o-,

---

[1]) Ehrlich und Sachs, B. *36*, 4296 (1903).

[2]) Grignard, C. r. *132*, 1182 (1901).

[3]) Baeyer B. *35*, 2759 (1905); A. *372*, 128 (1910).

[4]) Zelinsky, B. *35*, 2692 (1902).

[5]) Houben und Kesselkaul, B. *35*, 2522 (1902).

[6]) Vgl. Schroeter, B. *36*, 3005 (1903) sowie Grignard, Bl. [3] *31*, 751; C. *1904*, II. 393.

[7]) Schmidlin, B. *39*, 636 (1906).

[8]) Grignard, s. S. 675, Fußnote 4; Houben und Kesselkaul, B. *35*, 2519 (1902); Zelinsky, D. R. P. 151880; C. *1904*, II. 70; Frdl. VII. 41.

[9]) Grignard, C. r. *135*, 1048 (1904); Zelinsky, B. *35*, 2692 (1902); Houben und Kesselkaul, B. *35*, 2519 (1902); Schmidlin, B. *39*, 628 (1906).

[10]) Houben und Kesselkaul, B. *35*, 2519 (1902); Zelinsky, B. *35*, 2692 (1902); Acree, B. *37*, 625 (1904); s. a. Schroeter, B. *36*, 3005 (1903); Houben, B. *38*, 3796 (1905).

[11]) Zelinsky, B. *35*, 2687, 4415 (1902); *36*, 208 (1903); *41*, 2627 (1908); Houben und Kesselkaul, B. *35*, 3695 (1902); Brühl, B. *36*, 668, 4272 (1903); Malmgren, ibid. 2605; Gutt, B. *40*, 2061 (1907); s. a. D. R. P. 151880; C. *1904*, II. 70; Frdl. VII. 41; Houben, B. *38*, 3796 (1905).

-m- und -p-toluylsäure, Hexahydro-m-xylylsäure, 1-Methylcyclo-hexan-1-carbonsäure, Hexahydrophenylessigsäure, Cyclopentancarbonsäure, Methylcyclopentancarbonsäure, Cycloheptancarbonsäure, Menthancarbonsäure, Camphancarbonsäure, Camphocarbonsäure, Hydropinencarbonsäure und Bornylcarbonsäure.

Phenoläthercarbonsäuren[1]: Anissäure, p-Äthoxybenzoesäure, Methoxy-, Äthoxy- und Propyloxy-2-naphthoesäure.

Zweibasische Säuren[2]: Pimelinsäure und Decamethylendicarbonsäure, Terephthalsäure.

Ungesättigte Säuren[3]: Die meisten ungesättigten Halogenverbindungen scheinen abnorm zu reagieren, doch liefert Allylbromid: Vinylessigsäure, Methylbromstyrol: β-Methylzimtsäure usw.

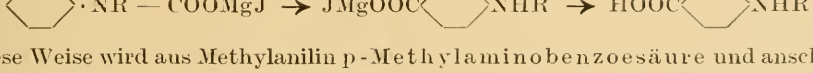
Aromatische Aminosäuren[4]: Läßt man auf Magnesiumalkylhalogenide sekundäre Arylamine einwirken, so entstehen unter Entwicklung des betreffenden aliphatischen Kohlenwasserstoffes Arylaminomagnesiumjodide:

$$CH_3 \cdot Mg \cdot J + HN\begin{matrix}R\\Ar\end{matrix} = \begin{matrix}R\\Ar\end{matrix}N \cdot MgJ + CH_4$$

Letztere absorbieren Kohlensäure unter Bildung arylcarbaminsaurer Salze:

$$Ar \cdot NR \cdot MgJ + C\begin{matrix}O\\O\end{matrix} = Ar \cdot NR \cdot C\begin{matrix}OMgJ\\O\end{matrix}$$

Diese lagern sich beim Erhitzen in analoger Weise um, wie die phenylkohlensauren Salze, und liefern p- und anscheinend auch o-Aminobenzoesäuren:



Auf diese Weise wird aus Methylanilin p-Methylaminobenzoesäure und anscheinend auch die o-Säure erhalten. Tertiäre Amine vom Typus des Dimethylanilins lassen sich durch Einwirkung von Alkylmagnesiumjodid und Kohlensäure direkt im Kern carboxylieren. Einer großen präparativen Anwendung scheint diese Methode nicht fähig zu sein.

Dithiosäuren und Thiolsäuren. Indem die Organomagnesiumsalze Schwefelkohlenstoff genau so addieren wie Kohlensäure, entstehen die unbeständigen Dithio- oder Carbithiosäuren[5] $R \cdot C\begin{matrix}S\\SH\end{matrix}$.

In gleicher Weise entstehen unter Absorption von Kohlenoxysulfid **Thiolsäuren**[6], die scheinbar sehr gute Acylierungsmittel darstellen. Aus 1.2 g Magnesium, etwas Jod und 9,5 g o-Tolylbromid in 25 g Äther wurde mit Kohlenoxysulfid die Thiol-o-Toluylsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C\begin{matrix}O\\SH\end{matrix}$ in einer Ausbeute von 73% der Theorie und analog Thiolpropionsäure, Thiolbenzoesäure und Thiol-p-Toluylsäure erhalten.

3. Einwirkung von Chlorkohlensäureester und von neutralem Kohlensäureester auf metallorganische Verbindungen.

Einige der vorstehend unter Benutzung von Kohlensäure geschilderten Reaktionen lassen sich in ähnlicher Weise, aber vorteilhafter, mit Chlorkohlensäureester ausführen.

---

[1]) Bodroux, C. r. *136*, 377, 617 (1903); Bl. [3], *31*, 30 (1904).

[2]) Grignard und Vignon, C. r. *144*, 1358 (1907); Houben, B. *38*, 3796 (1905).

[3]) Houben, B. *36*, 2897 (1903); Tiffeneau, C. r. *138*, 985.

[4]) Houben, B. *37*, 3978 (1904); Houben, Freund, B. *42*, 4488, 4815 (1909); *46*, 3833 (1913); s. a. Meunier, C. r. *136*, 758 (1905).

[5]) Houben und Kesselkaul, B. *35*, 3696 (1902); Houben, *39*, 3219; Houben und H. Doescher, 3505 (1906); Houben und H. Pohl, *40*, 1303 (1907).

[6]) Weigert, B. *36*, 1007 (1903).

Die Natriumverbindungen der Alkylacetylene (vgl. S. 674) reagieren mit Chlorkohlensäureester unter Bildung von Alkylacetylencarbonsäureestern (Alkylpropiolsäureestern).

$$R \cdot C \equiv C \cdot Na + Cl \cdot COOC_2H_5 \quad = \quad R \cdot C \equiv C \cdot COOC_2H_5 + NaCl.$$

Darstellung des Äthylesters der Heptincarbonsäure[1]. 100 Teile Heptinnatrium (vgl. S. 675) werden in 1000 Teilen wasserfreiem Äther verteilt und unter guter Kühlung nach und nach mit 90 Teilen Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Nach dem Aufhören der Reaktion läßt man unter zeitweiligem Umrühren noch einige Stunden stehen, wäscht mit Wasser und reinigt den Ester durch Destillation im Vakuum.

Auch die Alkylmagnesiumhalogenide (vgl. S. 675) kann man anstatt mit Kohlensäure mit Chlorkohlensäureester umsetzen und so zu Estern von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren gelangen.

Darstellung von Benzoesäureäthylester[2]. Die aus 53 g Brombenzol, 7,7 g Magnesium und 400 ccm absolutem Äther erhaltene Lösung gibt man allmählich zu 40 g Chlorkohlensäureäthylester. Dann wird mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, der Äther abgetrennt und verdampft und der Rückstand fraktioniert (Ausbeute 36 g). Ein Überschuß an Magnesiumverbindung muß vermieden werden. Analog entsteht mit einer Ausbeute von 43% **Phenylessigsäureester.**

Sehr gut lassen sich die Alkylmagnesiumhalogenide auch mit neutralem Kohlensäureester umsetzen. Da diese Methode gute Ausbeuten liefert, erscheint sie auch für die Synthesen der freien Säuren zuweilen besonders vorteilhaft.

$$RMgHal + (C_2H_5O)_2C:O \quad = \quad (C_2H_5O)_2C\begin{cases} OMgHal \\ R \end{cases}$$

$$R \cdot C\begin{cases} OMgHal \\ (OC_2H_5)_2 \end{cases} + H_2O \quad = \quad R \cdot C\begin{cases} OC_2H_5 \\ O \end{cases} + C_2H_5OH + MgHalOH.$$

Darstellung von Isocapronsäureester[3]. Derselbe entsteht mit einer Ausbeute von 50—60%, wenn man die mit Isoamylbromid, absolutem Äther und Magnesium erhaltene Lösung unter Durchleiten von trockenem Wasserstoffgas mit Kohlensäureester in Reaktion bringt, Eiswasser und verdünnte Salzsäure zusetzt, ausäthert und fraktioniert. **Hexahydrobenzoesäureester** wurde analog mit 40% und **Benzoesäureester** mit 80% Ausbeute erhalten.

Verwendet man an Stelle des gewöhnlichen Kohlensäureesters Orthokohlensäureester, so gelangt man mit guter Ausbeute zu Orthocarbonsäureestern, die bisher recht schwer zugänglich waren (vgl. S. 163, 632 u. 730).

4. Einführung der Carboxylgruppe in aromatische Kerne mit Hilfe der Wurtzschen und der Friedel-Craftsschen Synthese.

Weder die Abart der Wurtzschen Synthese: Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureester mit irgendeinem Halogenalkyl[4]), noch die Einwirkung von Kohlensäure auf Halogenalkyle bei Gegenwart von Natrium[5]) sind als präparative Methoden von Bedeutung. Erstere Methode,

---

[1]) Moureu, D. R. P. 133631, 158252; C. *1902*, II, 553, 1905, I, 783; Frdl. VI, 1277, VII, 753; Moureu und Delange, C. r. *136*, 552 (1903).

[2]) Houben, B. *36*, 3087 (1903). [3]) Tschitschibabin, B. *38*, 561 (1905).

[4]) Wurtz, A. Suppl. *7*, 125 (1860); weitere Literatur s. Elbs, Synthetische Darstellungsmethoden II, 74; s. a. E. Fischer und Windaus, B. *33*, 1973 (1900).

[5]) Kekulé, A. *137*, 178 (1866); R. Meyer, J. pr. [2], *34*, 94 (1886).

die sonst nur für Konstitutionsaufklärungen wertvoll ist, scheint merkwürdigerweise gerade für die Darstellung von Thiophencarbonsäuren[1]) geeignet zu sein (vgl. S. 718).

Läßt man 10 g Bromxylol und 5,8 g Chlorkohlensäureester in 50 g absolutem Äther mit 2,5 g Natriumdraht nach anfänglicher Kühlung 24 Stunden stehen, so enthält der Äther Mesitylensäureester, der wie üblich isoliert wird. Ausbeute an **Mesitylensäure**[2]) nur 0,8 g.

Dagegen entsteht **Thiophen-β-Carbonsäure**[3]) in guter Ausbeute, wenn man β-Jodthiophen mit wenig mehr als einem halben Teil Chlorkohlensäureester und dem 30fachen Gewicht 1%igen Natriumamalgams ungefähr 1 Stunde im Salzbade am Rückflußkühler unter Umschütteln erhitzt. Nach Abscheidung des Quecksilbers wird der Ester mit Dampf übergetrieben und durch 5stündiges Kochen mit starker wäßriger Kalilauge verseift.

Sehr gute Dienste zur Darstellung aromatischer Kern-Carbonsäuren leistet eine Abart der Friedel-Craftsschen Synthese (vgl. S. 719), die Einwirkung von Carbaminchlorid (Harnstoffchlorid) auf aromatische Kohlenwasserstoffe, namentlich auf die Homologen des Benzols. Die Reaktion verläuft der Friedel-Craftsschen Ketonsynthese (s. diese) völlig analog und führt zu den Amiden aromatischer Carbonsäuren; und zwar tritt die Säureamidgruppe

$$C_6H_6 + Cl \cdot CO \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot CONH_2 + HCl$$

wenn möglich in die p-Stellung zu einer Seitenkette, sonst eventuell in die o-Stellung.

Für die **Ausführung dieser Synthese** variiert man die Mengenverhältnisse zweckmäßig nach dem Wert der Materialien, indem man das weniger wertvolle Ausgangsmaterial im Überschuß anwendet. Der Kohlenwasserstoff wird etwa mit dem dreifachen Gewicht an Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit dem Harnstoffchlorid und dann allmählich unter häufigem Schütteln[4]) mit etwa der gleichen Menge Aluminiumchlorid versetzt. Nachher und auch inzwischen wird kurze Zeit erwärmt. Nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs (der noch Kohlenwasserstoff enthält) wird das zähe Reaktionsprodukt unter Kühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die Amide werden eventuell umkrystallisiert und, wie üblich, verseift (s. S. 654). So erhält man aus Toluol in guter Ausbeute **p-Toluylsäure**[5]) und in gleicher Weise andere **homologe Benzoesäuren**, sowie Naphthalin-, Acenaphthen- und Thiophencarbonsäuren. Cymol reagiert auffallenderweise nicht.

In ganz unveränderter Ausführung unter Verwendung von Phenoläthern an Stelle der Kohlenwasserstoffe dient die Reaktion zur Darstellung von Phenolätherearbonsäuren[6]) und Naphtholätherearbonsäuren in guter Ausbeute.

Handelt es sich um die schnelle Herstellung kleinerer Mengen von Carbonsäuren oder Phenolätherearbonsäuren, so modifiziert man die vorstehende Methode zweckmäßig so, daß man an Stelle des fertigen Harnstoffchlorids eine Mischung von Cyansäure (durch Erhitzen von Cyanursäure erhalten) und gasförmiger Salzsäure verwendet.

---

[1]) Nahnsen, B. *17*, 2192 (1884); *18*, 2304 (1885); Levi, B. *19*, 656 (1886); Ruffi, B. *20*, 1743 (1887).

[2]) E. Fischer und Windaus, B. *33*, 1973 (1900).

[3]) Nahnsen, B. *17*, 2192 (1884).

[4]) Harnstoffchlorid mischt sich nicht mit Schwefelkohlenstoff!

[5]) Gattermann, A. *244*, 49 (1888); B. *32*, 1122 (1899); Gottschalk, Diss., Rostock, 1888. [6]) Gattermann, A. *244*, 61 (1888).

$$\left[O:C:NH + HCl \;=\; O:C\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix}\right]$$

Darstellung von Isodurolcarbonsäure[1]. In einem geeigneten, in der zitierten Abhandlung abgebildeten Apparat versetzt man eine Lösung von 2 g Isodurol in 20 ccm Schwefelkohlenstoff unter Wasserkühlung mit 6 g Aluminiumchlorid, taucht in 30—40° warmes Wasser und leitet nun einen mäßigen Strom trockenen Salzsäuregases ein, während man in dem horizontalen Teil des schwer schmelzbaren Einleitungsrohres 4 g Cyanursäure mit großer Flamme kräftig erhitzt. Nachdem die Cyanursäure verbraucht ist, erhitzt man das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit, gießt den Schwefelkohlenstoff ab und verarbeitet das Amid wie vorher beschrieben.

Genau wie die Cyansäure bei Gegenwart von Salzsäure als Harnstoffchlorid reagiert, so reagiert das Phenylisocyanat bei Gegenwart von Salzsäure als Phenylharnstoffchlorid und liefert mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern und Aluminiumchlorid die Anilide der entsprechenden Carbonsäuren, die sich am sichersten durch Schmelzen mit Ätzkali zu den freien Säuren verseifen lassen.

$$\left[C_6H_5\cdot N:C:O + HCl \;=\; C_6H_5\cdot NH\cdot C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right]$$

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_5 + ClCO\cdot NHC_6H_5 \;=\; CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CONHC_6H_5 + HCl.$$

Darstellung von p-Toluylsäureanilid[2]. Phenylisocyanat wird mit der etwa 10fachen Menge trockenen Toluols versetzt, langsam Aluminiumchlorid zugefügt und nach dem Nachlassen der freiwilligen Erwärmung noch auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Isocyanatgeruch verschwunden ist. Dann wird in Wasser gegossen, die abgehobene Benzolschicht verdunstet und der Rückstand durch Destillation oder Krystallisation gereinigt. Über die Ausbeuten wird nichts angegeben.

In analoger Reaktion liefern aromatische Kohlenwasserstoffe mit Phosgen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Säurechloride, doch gibt diese Methode nur in vereinzelten Fällen gute Ausbeute, weil sie leicht im gleichen Sinne weiter zu Ketonen (s. diese) führt.

$$C_6H_6 + Cl\cdot CO\cdot Cl \;=\; C_6H_5\cdot COCl + HCl.$$

Darstellung von Pentamethylbenzoesäure[3]. Dieselbe entsteht in sehr befriedigender Ausbeute, wenn man in 50 g Phosgen, das auf — 10° abgekühlt ist, 70 g Pentamethylbenzol und dann allmählich 5—10 g Aluminiumchlorid einträgt und das Ganze unter häufigem Umschütteln 2 Wochen bei höchstens 0° stehen läßt. Dann zersetzt man vorsichtig mit Wasser und Natronlauge und fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure.

Auch Xylylsäure[4]) entsteht glatt aus m-Xylol. Sonst sind die Ausbeuten meist schlecht.

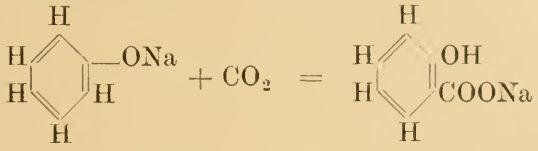
Erwähnenswert ist, daß tertiäre Basen mit Phosgen, auch ohne daß Aluminiumchlorid zugegen ist, das Chlorid der entsprechenden p-Carbonsäure liefern.

Darstellung von p-Dimethylaminobenzoesäure[5]. Diese Säure entsteht, wenn man unter Abkühlung in Dimethylanilin etwa $^1/_5$ des Gewichts an Phosgen einleitet und bis zum Verschwinden des Phosgengeruches bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Dann wird mit Wasser und Natronlauge zersetzt und die Säure aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällt.

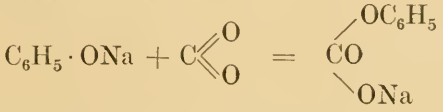
[1]) Gattermann, B. *32*, 1117 (1899).
[2]) Leuckart, B. *18*, 873 (1885); J. pr. [2] *41*, 301 (1890).
[3]) Jacobsen, B. *22*, 1220 (1889). [4]) Ador u. Meier, B. *12*, 1968 (1879).
[5]) D. R. P. 11238; Winther, Zusammenstellung der Patente (1908), 1. Bd., 565.

5. Einführung der Carboxylgruppe durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkaliphenolate. (Kolbesche Synthese von o- und p-Phenolcarbonsäuren.)

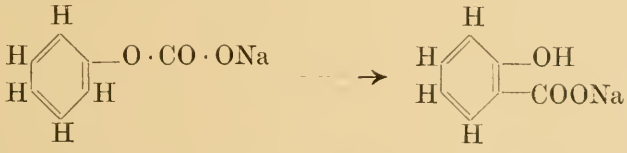
Von besonderer Wichtigkeit ist die von Kolbe aufgefundene Darstellung von o- oder seltener p-Phenolcarbonsäuren durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkaliphenolate[1]). Auf diese Weise entsteht aus Natriumphenolat durch Überleiten von Kohlensäure scheinbar direkt das Natriumsalz der Salicylsäure[2]).



In Wirklichkeit verläuft die Reaktion so, daß das Phenolnatrium sich zunächst bei gewöhnlicher Temperatur an Kohlensäure unter Bildung von phenylkohlensaurem Natrium addiert.



Letzteres Salz lagert sich beim Erhitzen in o-oxybenzoësaures (salicylsaures) Natrium um[3]).



Wendet man Kaliumphenolat an, so lagert sich das zuerst ebenfalls entstehende Salz der o-Oxybenzoesäure bei noch höherem Erhitzen in das Salz der p-Oxybenzoesäure um, während Natriumsalicylat das nicht tut.

Ganz besonders leicht verläuft die Bildung der Phenolcarbonsäuren nach dieser Methode bei mehrwertigen Phenolen[4]).

Darstellung der Salicylsäure im kleinen Maßstabe[5]). Man versetzt eine Lösung von 12,5 g Ätznatron in 20 ccm Wasser allmählich mit 30 g Phenol und trocknet vorsichtig bis zur Staubtrockne ein. Das so erhaltene Phenolnatrium wird in einer tubulierten Retorte zuerst im Wasserstoffstrom bei 140° (Ölbad) völlig getrocknet. Dann wird zunächst bei 110° ½ Stunde lang trockene Kohlensäure übergeleitet und schließlich unter weiterem Überleiten und zeitweisem Umrühren die Temperatur im Laufe von 4 Stunden allmählich auf 190° und in weiteren 2 Stunden auf 200° gesteigert. Das entstandene Natriumsalicylat wird in Wasser gelöst und die Säure gefällt. Die rohe Säure läßt sich zweckmäßig durch Destillation mit überhitztem Dampf reinigen. Ausbeute wechselnd (ca. 10 g). Die Hälfte des Phenols destilliert während der Kohlensäureaddition

---

[1]) Allgemeine Übersicht der Resultate s. Brunner, A. *351*, 313 (1907).

[2]) Kolbe und Lautemann, A. *113*, 126 (1860); *115*, 201 (1860); J. pr. [2], *10*, 95 (1874); Hartmann, J. pr. [2], *16*, 36 (1877); Kolbe, D. R. P. 426; Frdl. I, 229.

[3]) Schmidt, J. pr. [2], *31*, 397 (1885); s. a. Hentschel, J. pr. [2], *27*, 39 (1883).

[4]) Senhofer und Brunner, M. *1*, 236, 468 (1880); *2*, 448, 458 (1881); v. Kostanecki, B. *18*, 3202 (1885).

[5]) Die ziemlich reichhaltige Patentliteratur s. Winther, Zusammenstellung der Patente (1908), 1. Bd., S. 518 oder Frdl. I, 227; III, 821.

in den Retortenhals und wird zurückgewonnen, während in der Technik durch Arbeiten unter Druck meist die ganze Phenolmenge umgewandelt wird[1]).

Behandelt man in ganz gleicher Weise Phenolkalium bei 170—220° mit Kohlensäure, so erhält man **p-Oxybenzoesäure**[2]).

Bei den homologen Phenolen sowie bei Naphtholen ist es oft sehr zweckmäßig, die Kohlensäurebehandlung bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol, Petroleum, Äther, Amylalkohol u. a.) bei dessen Siedetemperatur vorzunehmen[3]). Dies geht um so besser, je mehr positive Gruppen vorhanden sind, während diese Abart der Methode bei dem gewöhnlichen Phenol und bei negativ substituierten Phenolen versagt. Auf diese Weise entsteht Thymolcarbonsäure mit 50% Ausbeute, die beiden Naphtholcarbonsäuren fast quantitativ.

Noch leichter geht die Kohlensäureaddition bei mehrwertigen Phenolen vor sich.

Gentisinsäure (2,5-Dioxybenzoesäure)[4]) entsteht aus Hydrochinon schon, wenn man dasselbe mit der vierfachen Menge doppeltkohlensauren Kalis in gleichviel Wasser unter Druck 12—15 Stunden auf ca. 130° erhitzt. Ausbeute 10—25%. Erhitzt man 40 g Toluhydrochinon mit 130 g Kaliumbicarbonat, 100 ccm Wasser und 40 ccm konzentrierter Kaliumsulfitlösung in gleicher Weise 36 Stunden auf 160°, so erhält man die **Homooxysalicylsäure** sogar mit 40—45% Ausbeute.

Bei denjenigen mehrwertigen Phenolen, welche zwei Hydroxylgruppen in m-Stellung zueinander enthalten, genügt es, die Phenole mit mäßig konzentrierter wäßriger Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat kurze Zeit im offenen Kölbchen zu erhitzen, um die betreffenden Carbonsäuren in recht guter Ausbeute zu erhalten[5]).

Darstellung von Kresorcincarbonsäure. Man erhitzt 1 Teil Kresorcin mit 4 Teilen Kalium- oder Natriumhydrocarbonat und 5—10 Teilen Wasser ¼ Stunde lang im Kölbchen.

Da auch hier die Carboxylgruppe in o- oder p-Stellung zu einer, nie aber in m-Stellung zu beiden vorhandenen Hydroxylgruppen treten kann, so entstehen ev. mehrere Isomere gleichzeitig; z. B. liefert Brenzcatechin hauptsächlich Protocatechusäure[6]) (3,4-Dioxybenzoesäure), daneben aber auch Brenzcatechin-o-carbonsäure (2,3-Dioxybenzoesäure). Aus Resorcin entsteht 2,4-Dioxybenzoesäure (Resorcylsäure[7])) neben 2,6-Dioxybenzoesäure, aus Pyrogallol die 2,3,4-Trioxybenzoesäure, aus Phloroglucin die 2,4,6-Trioxybenzoesäure[7]) usw.

Durch doppelten Eintritt der Reaktion können auch Oxydicarbonsäuren, Dioxydicarbonsäuren usw. entstehen.

4-Oxyisophthalsäure[8]) (4-Oxy-benzol-1,3-dicarbonsäure) wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 3 Mol. Phenolnatrium mit 1 Mol. Phenolkalium im Kohlensäurestrom anfangs auf 120—160° und zuletzt 2 Stunden auf 300—320° erhitzt.

---

[1]) Schmitt, J. pr. [2], *31*, 397: D. R. P. 29939: Frdl. I, 233.

[2]) Kolbe, J. pr. [2], *10*, 100 (1874): D. R. P. 48356: Frdl. II, 132: Hartmann, J. pr. [2], *16*, 39.

[3]) Oddo und Manueli, G. *31*, II, 244 (1901): Rnd. [5], *10*, II, 240; C. *1902*, I. 312.

[4]) Senhofer und Brunner, M. *2*, 448, 458 (1881); *1*, 236, 468 (1880).

[5]) v. Kostanecki, B. *18*, 3202 (1885): Will, B. *18*, 1323 (1885): Bistrzycki und v. Kostanecki, B. *18*, 1983 (1885).

[6]) Miller, A. *220*, 116 (1883).

[7]) v. Kostanecki, B. *18*, 3202 (1885): Will, B. *18*, 1323 (1885): Bistrzycki und v. Kostanecki, B. *18*, 1983 (1885).

[8]) Ost, J. pr. [2], *15*, 305 (1877); *14*, 99 (1876); Kupferberg, J. pr. [2], *16*, 428 (1877); s. a. Senhofer und Brunner, Wiener Akad. Ber. *80*, II, 504 (1879).

Die für die Darstellung von Phenolaldehyden (s. Aldehyde) so wichtige Reimer-Tiemannsche Synthese läßt sich unter Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff an Stelle des Chloroforms auch zur Synthese von Phenolcarbonsäuren benutzen. Faßt man den Tetrachlorkohlenstoff als Chlorid der Orthokohlensäure auf, so bildet diese Synthese ein Analogon zu der vorhergehenden. Die Umsetzung findet nach der Gleichung

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 6\,KOH = C_6H_4\begin{matrix}OK\\COOK\end{matrix} + 4\,KCl + 2\,H_2O$$

statt. Die Carboxylgruppe tritt hauptsächlich in p-Stellung zum Hydroxyl.

Zur **Darstellung von p-Oxybenzoesäure**[1]) löst man die nach obiger Gleichung berechnete Menge Phenol und Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser, setzt die berechnete Menge Tetrachlorkohlenstoff und so viel Alkohol zu, daß eine homogene Lösung entsteht, und erhitzt unter Druck auf 100—140°. Die Ausbeuten sind wesentlich schlechter als bei der Kolbeschen Synthese.

Glatter und ohne Anwendung von Druck verläuft diese Synthese bei Gegenwart von Kupfer oder von Kupferverbindungen. So liefert Phenol beim Kochen mit Kaliumhydroxyd, Tetrachlorkohlenstoff und Kupferpulver ein Gemisch von Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure. Auf diese Weise lassen sich die verschiedensten Phenol- und Phenoläthercarbonsäuren darstellen[2]).

Für die vorstehenden Synthesen ist es von Interesse, daß die o-Phenolcarbonsäuren mit Wasserdampf flüchtig, die p-Phenolcarbonsäuren dagegen nicht flüchtig sind.

C. Darstellung von Carbonsäuren durch Verkettung carboxylhaltiger Reste mit anderen.

1. Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Säuren. (Synthese ungesättigter Säuren.)

a) Einführung von Alkylidenresten in Carbonsäuren $X \cdot CH_2 \cdot COOH$. (Perkinsche Synthese.)

Die Perkinsche Synthese ungesättigter Säuren gehört zu den wichtigsten synthetischen Methoden der organischen Chemie. Sie ist außerordentlich vielseitiger Verwendung fähig und hat eine Reihe von ungesättigten Säuren so bequem zugänglich gemacht, daß deren Hydrierung für die entsprechenden gesättigten Säuren ebenfalls die bequemste Darstellungsmethode bietet. Ihre Verwendung zur Gewinnung ungesättigter Aldehyde und Ketone wird im Kapitel „Kondensation“ (II. Bd. S. 690) behandelt.

Die Synthese beruht auf der Anlagerungsfähigkeit der Aldehyde. Die Aldehyde addieren mit Vorliebe Komplexe, die ein leicht bewegliches Wasserstoffatom enthalten. Solche Komplexe sind auch die Natriumsalze der Alphyl- und Arylfettsäuren, da an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom die vorhandenen Wasserstoffatome durch die Nähe der CO-Gruppe gelockert sind. Aldehyde addieren also die Natriumsalze aller

---

[1]) Reimer und Tiemann, B. *9*, 1285 (1876); Hasse, B. *10*, 2185 (1877).
[2]) Zeltner, Landau, D. R. P. 258887; C. *1913*, I. 1641.

Säuren $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!\!CH \cdot COOH$ zunächst unter Bildung der Salze von β-Oxysäuren.

$$R \cdot CH : O + H \cdot C(X, Y) \cdot COONa = R \cdot \overset{OH}{\overset{|}{C}}H - C(X, Y) \cdot COONa.$$

Da diese Addition aber im allgemeinen erst bei höherer Temperatur und bei Gegenwart wasserentziehender Mittel stattfindet, so tritt, falls in dieser β-Oxysäure in Nachbarstellung zum Carboxyl noch ein Wasserstoff (Y = H) vorhanden ist, sofort Wasserabspaltung ein, und man erhält als Reaktionsprodukt das Salz einer $\alpha\beta$-ungesättigten Säure (vgl. S. 648).

$$R \cdot \overset{OH}{\overset{|}{C}}H - CH(X) \cdot COONa = R \cdot CH : C(X) \cdot COONa + H_2O.$$

Das Gesamtresultat der Reaktion ist also im allgemeinen das folgende

$$R \cdot CH : O + H_2C(X) \cdot COONa = R \cdot CH : C(X) \cdot COONa + H_2O,$$

und nur in Ausnahmefällen (s. S. 647) entsteht eine Oxysäure[1]).

Wie aus dem Gesagten schon hervorgeht, greift auch bei Fettsäuren mit längerer Kette die Reaktion immer an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom an, so daß man nach dieser Methode im allgemeinen **$\alpha\beta$-ungesättigte Säuren** darstellen kann[2]). (Vgl. jedoch S. 687.) Beispielsweise liefert Benzaldehyd mit buttersaurem Natron das Salz der α-Äthylzimtsäure[3]) (Phenylangelikasäure).

Zuweilen erhält man ein Gemisch von $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren, doch ist dieser Vorgang für die Praxis ohne Bedeutung (siehe jedoch S. 686).

Die **Ausführung der Reaktion** gestaltet sich im allgemeinen folgendermaßen: Das völlig wasserfreie Natriumsalz der Säure wird mit dem Aldehyd und einem wasserentziehenden Mittel mehrere Stunden gekocht oder häufig zweckmäßiger im Einschlußrohr erhitzt. Als wasserentziehendes Mittel wird Essigsäureanhydrid oder das Anhydrid einer anderen Fettsäure (selten ein Säurechlorid[4])) benutzt. Zuweilen erscheint es zweckmäßig zu sein, dem Säureanhydrid noch Chlorzink zuzufügen[5]). Das Säureanhydrid beteiligt sich, wenigstens bei mäßigen Temperaturen, wahrscheinlich[2]) nicht direkt an der Synthese, sondern wirkt nur wasserentziehend, so daß seine Natur theoretisch gleichgültig ist. Trotzdem wählt man in der Praxis, wenn möglich, das Anhydrid der Säure, deren Natriumsalz in Reaktion gebracht wird, weil sonst, namentlich bei höheren Temperaturen, infolge sekundärer Reaktionen zwischen Anhydrid und Natriumsalz Gemische verschiedener ungesättigter Säuren entstehen. Ist dies aus irgendeinem Grunde nicht möglich, so ist es oft zweckmäßiger, eine der weiter unten beschriebenen Synthesen (S. 693ff.) zu benutzen.

Besonders glatt verläuft die Perkinsche Synthese bei Benutzung aromatischer Aldehyde, die nach verschiedenen Methoden leicht zu erhalten sind (vgl. S. 662).

---

[1]) Fittig und Jayne, A. *216*, 118 (1882); Fittig, Ott, A. *227*, 61 (1885).

[2]) Über die Theorie des ganzen Vorganges siehe Conrad und Bischoff, A. *204*, 182 (1880); Nef, A. *298*, 309 (1897); Michael, B. *34*, 918 (1901); J. pr. [2], *60*, 364 (1899).

[3]) Perkin, Soc. *31*, 393 (1877); Fittig und Slocum, A. *227*, 53 (1885); Claisen, B. *23*, 978 (1890).

[4]) Bertagnini, A. *100*, 126 (1856); Edeleano und Budishteano, Bl. [3], *3*, 191 (1890).

[5]) Pschorr, B. *29*, 497 (1896).

Zur **Darstellung der Zimtsäure**[1]) werden 20 g Benzaldehyd und 30 g Essigsäureanhydrid (beides frisch destilliert) mit 10 g gepulvertem, frisch entwässertem Natriumacetat im Ölbad (180°) 16 Stunden am Rückflußkühler (der oben zweckmäßig mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist) gekocht. Dann wird in Wasser gegossen, Benzaldehyd und Essigsäure durch Wasserdampfdestillation entfernt, der Rückstand mit Soda neutralisiert, heiß filtriert und sofort mit Salzsäure angesäuert. (Ausbeute 17 g.)

Furfuracrylsäure[2]) entsteht mit 80% der theoretischen Ausbeute durch 11stündiges Erhitzen von Furfurol mit je 2 Mol. Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium auf 150°. Analog stellt man Thiënylacrylsäure[3]) dar.

Phenylcrotonsäure[4]) $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$ entsteht analog mit Benzaldehyd, propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid im Rohr (24 Stunden; 150°; 82% Ausbeute) oder im offenen Gefäß (30 Stunden; 130°; 77% Ausbeute). Verwendet man das billigere Essigsäureanhydrid, so entsteht daneben etwas Zimtsäure, und zwar um so weniger, je niedriger die Temperatur ist (142 Stunden; 100°; nur Spuren von Zimtsäure). Dasselbe gilt für die Darstellung der Phenylangelikasäure[5]) $C_6H_5 \cdot CH = C(C_2H_5) \cdot COOH$ und der α-Phenylzimtsäure[6]) $C_6H_5 \cdot CH = C(C_6H_5) \cdot COOH$.

Auch doppelt ungesättigte Säuren lassen sich analog darstellen, so die Phenylcinnamenylakrylsäure[7]) $C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = C(C_6H_5) \cdot COOH$ aus Zimtaldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid und die Dibenzalpropionsäure[8]) $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C(= CH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$ aus Benzaldehyd und Phenylisocrotonsäure.

Die Kernhomologen der Zimtsäure entstehen völlig analog aus den homologen Benzaldehyden[9]). Die im Kern anderweitig substituierten Zimtsäuren entstehen ganz glatt[10]), doch vermeidet man natürlich freie Aminogruppen und stellt die Aminozimtsäuren indirekt durch Reduktion der Nitrozimtsäuren dar. Auch die Oxybenzaldehyde reagieren normal und liefern Phenolakrylsäuren (Cumarsäuren), doch wird die m-Oxyzimtsäure[11]) erst indirekt aus der entstehenden m-Acetyloxyzimtsäure durch Verseifung, die p-Oxyzimtsäure dagegen direkt als solche erhalten. Die o-Oxyzimtsäure (o-Cumarsäure) erhält man größtenteils als Lacton: Cumarin, kleinerenteils als Acetyl-o-cumarsäure (je höher die Temperatur, um so mehr Cumarin), welche beide erst verseift werden müssen.

Mit aliphatischen Aldehyden gestaltet sich die Reaktion gewöhnlich recht unerfreulich, weil diese Aldehyde sehr zur Bildung harziger Kondensationsprodukte neigen. Die aliphatischen $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren stellt man daher besser nach einer der weiter unten behandelten Synthesen (S. 688ff.) dar. Viel glatter als mit den gewöhnlichen Fettsäuren reagieren die aliphatischen Aldehyde mit Bernsteinsäure (s. unten).

---

[1]) Tiemann und Herzfeld, B. *10*, 68 (1877); Patentliteratur: Frdl. I. 26. 28. II. 15.

[2]) Marckwald, B. *20*, 2812 (1887). [3]) Biedermann, B. *19*. 1855 (1886).

[4]) Conrad und Bischof, A. *204*, 187 (1880); Edeleano, B. *20*. 617 (1887); Fittig, B. *16*, 1436 (1883); Fittig und Slocum, A. *227*. 57 (1885); Rupe, A. *369*. 320 (1909).

[5]) Fittig und Slocum, A. *227*, 53 (1885); Posner, J. pr. [2]. *82*. 436 (1910).

[6]) Oglialoro, G. *27*, II, 49 (1897); *31*, II, 77 (1901); Posner, J. pr. [2]. *82*. 437 (1910). [7]) Thiele, Schleussner, A. *306*. 197 (1899).

[8]) Thiele, A. *306*, 145. 154 (1899).

[9]) Bornemann, B. *17*. 1474 (1884); Müller, B. *20*. 1213 (1887); Einhorn und Heß, B. *17*, 2015 (1884); Widmann, B. *19*. 255 (1886).

[10]) S. z. B. Schnell, B. *17*. 1383 (1884); Löw, A. *231*, 369 (1885); Pschorr, B. *29*. 497 (1896); Posner, J. pr. [2]. *82*. 425 (1910).

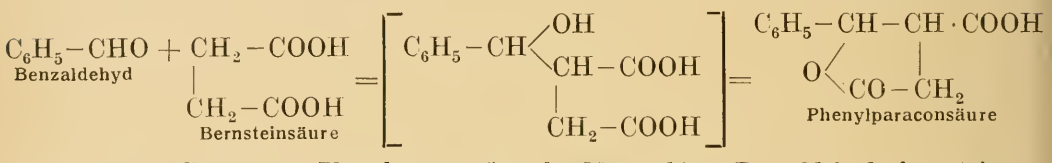
[11]) Tiemann u. Ludwig, B. *15*, 2048 (1882); Posner, J. pr. [2], *82*, 428 (1910).

Nonylensäure[1]) entsteht in wenig befriedigender Ausbeute durch 30stündiges Erhitzen von gleichen Molekülen Önanthol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160—170°. Etwas besser sind die Ausbeuten bei der analogen Darstellung von Octylensäuren mit Valeraldehyd. Ganz gut läßt sich Methylatropasäure[2]) $CH_3 \cdot CH = C(C_6H_5) \cdot COOH$ aus Paraldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid gewinnen, während Methacrylsäure und Dimethylacrylsäure nach anderen Methoden[3]) dargestellt werden müssen.

Ketone können bei dieser Form der Synthese nicht an Stelle der Aldehyde verwandt werden (s. jedoch S. 689). Dagegen reagieren α-Ketosäuren[4]) (vgl. S. 747) unter Kohlensäureabspaltung, wie die um ein Kohlenstoff ärmeren Aldehyde. Von praktischem Interesse ist diese Umsetzung nicht.

b) Entstehung von Paraconsäuren.

Viel leichter als die gewöhnlichen Fettsäuren reagiert die Bernsteinsäure und ihre Monoalkylderivate. Hier entstehen jedoch zunächst keine ungesättigten Säuren, sondern das primäre Additionsprodukt (vgl. S. 684) spaltet als γ-Oxysäure (vgl S. 648) unter Lactonbildung Wasser ab. Die entstehenden Lactoncarbonsäuren nennt man Paraconsäuren.



Darstellung von Phenylparaconsäure.[5]) Man erhitzt Benzaldehyd, bernsteinsaures Natrium und Essigsäureanhydrid 15—20 Stunden auf 100°. Die Reaktionsmasse wird in siedendem Wasser aufgenommen, die erkaltete klare Lösung ausgeäthert, darauf die Säure aus dem Äther in Sodalösung geschüttelt und mit Salzsäure gefällt. Ausbeute gut. Ist die Reaktionstemperatur höher, so entsteht weniger Phenylparaconsäure und dafür **Phenylisocrotonsäure** (s. S. 687), oder es tritt weitere Zersetzung ein.

Ganz analog erhält man homologe oder substituierte Arylparaconsäuren[6]).

Hier kann man auch mit besserem Erfolge als bei der gewöhnlichen Perkinschen Synthese aliphatische Aldehyde (vgl. S. 685) verwenden.

So entsteht **Hexylparaconsäure**[7]) leidlich aus molekularen Mengen Önanthol, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 110—120°, weniger gut Äthylparaconsäure mit Propionaldehyd und Propylparaconsäure mit Butyraldehyd[8]).

Auch Ketone lassen sich an Stelle der Aldehyde in Reaktion bringen, doch benutzt man zu diesem Zweck die später behandelte Claisensche Synthese (s. S. 694).

---

[1]) Schneegans, A. *227*, 79 (1885); s. a. Kietreiber, M. *19*, 727 (1898) und Kommenos, A. *218*, 145 (1883).

[2]) Oglialoro, G. *15*, 514 (1885); Rupe, A. *369*, 332 (1909).

[3]) Rupe, A. *369*, 336, 338 (1909).

[4]) Homolka, B. *18*, 987 (1885); Claus und Wollner, B. *18*, 1861 (1885).

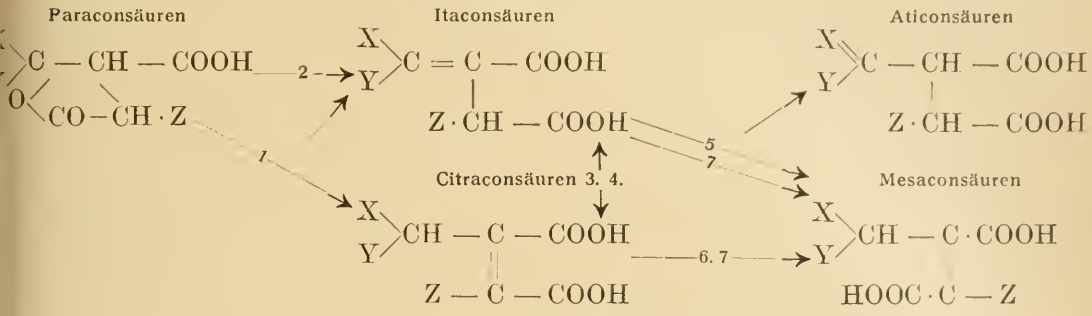
[5]) Fittig und Jayne, A. *216*, 99 (1882).

[6]) Fittig und Penfield, A. *216*, 119 (1882); Erdmann und Kirchhoff, A. *247*, 368ff. (1888).

[7]) Schneegans, A. *227*, 85 (1885).

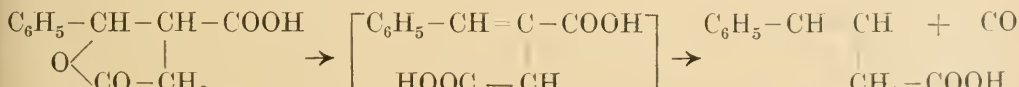
[8]) Fittig und Schmidt, B. *20*, 3180 (1887); Fittig und Delisle, A. *255*, 56 (1889).

Die Paraconsäuren stehen nun mit verschiedenen ungesättigten zweibasischen Säuren in enger Beziehung und können in dieselben übergeführt werden. Der Zusammenhang dieser Säuren ist von Fittig[1]) und seinen Schülern in umfangreichen Untersuchungen aufgeklärt worden und kann hier nur schematisch wiedergegeben werden[2]).



1. Die Paraconsäuren liefern bei der Destillation neben einbasischen ungesättigten Säuren (s. unten) die Anhydride der **Itacon-** und **Citraconsäuren.** **2.** Die Ester der Paraconsäuren liefern mit Natriumalkoholat Estersalze der **Itaconsäuren.** **3.** Itaconsäuren geben beim Erhitzen **Citraconsäureanhydride.** **4.** Citraconsäuren liefern mit Wasser bei 150° **Itaconsäuren.** **5.** Itaconsäuren gehen beim Kochen mit Natronlauge in ein Gemisch von **Mesacon-** und **Aticonsäuren** über. **6.** Läßt man Citraconsäuren in Ätherchloroform mit einer Spur Brom im Sonnenlicht stehen, so lagern sie sich in **Mesaconsäuren** um. **7.** Die **Mesaconsäuren** entstehen auch aus Itacon- und Citraconsäuren beim Erhitzen mit Wasser auf 200°.

Praktisch wichtiger ist es, daß die Paraconsäuren bei der Destillation neben der schon erwähnten Umlagerung in Itacon- und Citraconsäuren teilweise Kohlensäure abspalten und einbasische $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren liefern, die man auf diese Weise darstellt.



β-Benzalpropionsäure[3]) (Phenylisocrotonsäure) läßt sich auf diesem Wege ganz gut gewinnen, da die Phenylparaconsäure bei der Destillation zum größten Teil in diesem Sinne zerfällt. Man behandelt das Destillat mit Sodalösung, entfernt das als Nebenprodukt gebildete Lacton durch Ausäthern, fällt wieder mit Salzsäure und krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff um.

Noch bequemer[4]) erhält man dieselbe Säure, wenn man 94 g Benzaldehyd, 160 g Natriumsuccinat und 102 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 108—110° (vgl. S. 686: Darstellung der Phenylparaconsäure) erhitzt. Man löst im siedenden Wasser, entfernt den Benzaldehyd durch Wasserdampf, filtriert, macht salzsauer und verdunstet auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit heißem Wasser behandelt, die Lösung filtriert, angesäuert und ausgeäthert und das so erhaltene Gemisch von Phenylisocrotonsäure und Phenylparaconsäure durch Schwefelkohlenstoff getrennt, in dem sich nur erstere Säure löst.

In anderen Fällen ist die Isolierung der $\beta\gamma$-ungesättigten Säure unbequemer. Zur **Darstellung der $\beta\gamma$-Pentensäure**[5]) muß man das unter möglichst geringer Über-

[1]) Fittig und Schüler, A. *255*, 1—144, 275—309 (1889); *304*, 117 (1899); *305*, 1, (1899). [2]) Näheres siehe Posner, Synthetische Methoden, S. 312 (1903).
[3]) Jayne, A. *216*, 113 (1882); Erdmann, A. *227*, 258 (1885).
[4]) Jayne, A. *216*, 100 (1882); Leoni, A. *256*, 64 (1890).
[5]) Fittig und Fränkel, A. *255*, 24 (1889).

hitzung erhaltene Destillat aus 15 g Methylparaconsäure, das neben der gewünschten Säure Valerolacton, Methylitacon-, -citracon- und unveränderte -paraconsäure enthält, folgendermaßen trennen. Das Lacton wird aus der mit Soda neutralisierten wäßrigen Lösung ausgeäthert, dann werden die Säuren mit Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit Barytwasser neutralisiert und zur Krystallisation eingedampft. Das in der Hitze wenig lösliche Salz der Citraconsäure scheidet sich zuerst ab und wird in der Hitze abfiltriert. Aus der Mutterlauge krystallisiert dann das Salz der einbasischen Säure, die wie üblich in Freiheit gesetzt und gewonnen wird.

Auf diese Weise sind noch gewonnen worden Hexensäure (Hydrosorbinsäure), Decylensäure, Heptylensäure u. a.[1]).

An dieser Stelle möge erwähnt werden, daß sich nach den Untersuchungen von Fittig[2]) $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren beim Erhitzen mit Alkali in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren umlagern, oder richtiger, daß zwischen beiden ein Gleichgewichtszustand eintritt, der gewöhnlich, aber nicht immer, zugunsten der $\alpha\beta$-ungesättigten Säure orientiert ist, so liefert die $\beta\gamma$-Phenylisocrotonsäure nur geringe Mengen von $\alpha\beta$-ungesättigter Säure[3]). Unter Umständen kann die Umlagerung auch zu einer $\gamma\delta$-ungesättigten Säure führen.

c) Malonsäuren.

Besonders leicht und glatt reagieren Aldehyde naturgemäß mit solchen Säuren, welche eine CH_2-Gruppe zwischen zwei CO-Gruppen besitzen (vgl. S. 683). Infolgedessen gelingt die Perkinsche Synthese unter Anwendung von Malonsäure sehr viel besser als mit Fettsäuren. Man erhält so Alkylidenmalonsäuren:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5\cdot CHO} + \underset{\text{Malonsäure}}{CH_2(COOH)_2} = \underset{\text{Benzalmalonsäure}}{C_6H_5\cdot CH : C(COOH)_2} + H_2O.$$

Benzalmalonsäure entsteht aus Benzaldehyd, Natriummalonat und Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur[4]). Zur Darstellung der Benzalmalonsäure[5]) ist es aber bequemer 2 Teile freier Malonsäure mit 2 Teilen Benzaldehyd und 1 Teil Eisessig 8—10 Stunden auf 100° zu erhitzen. Beim Erkalten krystallisiert die Benzalmalonsäure aus und wird durch Abwaschen mit Chloroform rein erhalten. (Ausbeute 120 g aus 150 g Malonsäure.)

Analog entsteht die doppelt ungesättigte Cinnamylidenmalonsäure[6]) $C_6H_5\cdot CH = CH - CH = C(COOH)_2$ mit Zimtaldehyd, Malonsäure und Eisessig.

Die Alkylidenmalonsäuren spalten beim Erhitzen leicht eine Carboxylgruppe ab (vgl. S. 649) und liefern $\alpha\beta$-ungesättigte einbasische Säuren, zu deren Darstellung sie demgemäß benutzt werden können.

$$\underset{\text{Benzalmalonsäure}}{C_6H_5\cdot CH = C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}} = \underset{\text{Zimtsäure}}{C_6H_5\cdot CH = CH\cdot COOH} + CO_2$$

Zimtsäure entsteht glatt, wenn man Benzalmalonsäure im Ölbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf 200—210° erhitzt.

[1]) Fittig und Schüler, A. *255*, 1—144, 275—309 (1889); B. *20*, 3180 (1887).
[2]) Fittig, B. *24*, 82 (1891); vgl. Baeyer, Rupe, A. *251*, 264 (1889); *256*, 3 (1889).
[3]) Bougeault, C. r. *164*, 633; C. *1917*, II, 161.
[4]) Fittig, B. *16*, 1436 (1883). [5]) Claisen u. Crismer, A. *218*, 135 (1883).
[6]) Liebermann, B. *28*, 1439 (1895); Thiele, Meisenheimer, A. *306*, 252 (1899).

Die Kombination dieser beiden Reaktionen, also die direkte Darstellung einbasischer $\alpha\beta$-ungesättigter Säuren aus Aldehyden und Malonsäure, läßt sich leicht erreichen, wenn man bei der Kondensation die Temperatur so hoch wählt, daß die entstandene Alkylidenmalonsäure sofort zerfällt. So entsteht die **Kaffeesäure (3,4-Dioxyzimtsäure**[1]**)** direkt aus Protocatechualdehyd, Malonsäure und Eisessig bei 120° oder auch schon auf dem siedenden Wasserbade.

Dies ist namentlich wichtig für die Darstellung rein aliphatischer ungesättigter Säuren, da ja aliphatische Aldehyde mit den Fettsäuren nur schlecht (vgl. S. 685), mit der Malonsäure aber weit besser reagieren.

Darstellung von Crotonsäure[2]) $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Gleiche Moleküle Malonsäure und Eisessig werden mit überschüssigem Paraldehyd 3 Tage lang am Rückflußkühler gekocht. (Der Kühler muß wegen der Bildung des gewöhnlichen Aldehyds aus dem Paraldehyd zuerst mit Eiswasser oder Kältemischung gefüllt werden.) Die Crotonsäure wird durch Destillation abgeschieden. Ausbeute 50%.

Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid läßt sich Malonsäure sogar mit Ketonen kondensieren, doch sind die Resultate recht schlecht.

Darstellung von β-Dimethylacrylsäure[3]). 1 Mol. Malonsäure wird mit 4 Mol. Aceton und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid 3 Tage am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird mit Wasserdampf destilliert, nachdem Aceton und Essigsäure vorher abdestilliert worden sind. Die Säure krystallisiert im Wasserdampfdestillat aus und wird durch Destillation gereinigt.

Die nach dieser Methode praktisch nicht darstellbaren β-substituierten Zimtsäuren lassen sich jetzt mit Hilfe der Grignardschen Reaktion recht gut gewinnen (s. S. 696).

Ausgezeichnet läßt sich die Kondensation zwischen Aldehyden und Malonsäure durch primäre oder sekundäre Amine sowie durch Ammoniak[4]) erreichen. Der Prozeß, der die gleichen Endprodukte liefert wie die eben beschriebenen Kondensationen, verläuft so, daß sich aus dem Aldehyd zunächst Kondensationsprodukte mit der angewandten Base bilden, die sich dann mit der Malonsäure umsetzen. Zuweilen empfiehlt es sich, diese Zwischenprodukte zunächst zu isolieren.

Benzaldehyd bildet z. B. je nach Art der angewandten Base zuerst Hydrobenzamid oder Benzalanilin oder Benzalbismethylanilin.

Aromatische Aldehyde liefern mit alkoholischem Ammoniak (2 Mol.) und Malonsäure bei Wasserbadtemperatur unter Kohlensäureabspaltung[5]) einbasische $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren, bei etwa 55—70° dagegen Alkylidenmalonsäuren. Erstere entstehen auch sehr gut bei Verwendung von Anilin. Die Ausbeuten sind meist vorzüglich (bis 90% der Theorie), und zwar bei Anwendung von Ammoniak anscheinend meist besser als mit Anilin. Nur mit Cuminol sind die Resultate des Ammoniakverfahrens schlecht.

Darstellung von Zimtsäure[6]). Je 1 Molekül Benzaldehyd und Malonsäure werden mit 2 Molekülen Ammoniak in ca. 8%iger alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erhitzt. Der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand noch etwa 3 Stunden bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Das Produkt wird in heißem Wasser gelöst und mit Säure gefällt. Ausbeute 80—85%.

---

[1]) Hayduck, B. *36*, 2935 (1903); Posner, J. pr. [2]. *82*, 132 (1910).

[2]) Komnenos, A. *218*, 149 (1883); s. a. Fittig, Spenzer und McKenzie, B. *26*, 2080 (1887); A. *283*, 82 (1894); Braun, M. *17*, 213 (1896).

[3]) Massot, B. *27*, 1225, 1574 (1894).

[4]) Knoevenagel, B. *31*, 2596 (1898); D. R. P. 97735, Frdl. V. 906; D. R. P. 164296, Frdl. VIII, 1267.

[5]) Bei Anwendung von Salicylaldehyd unterbleibt die Kohlensäureabspaltung und es entsteht Cumarincarbonsäure. [6]) Knoevenagel, B. *31*, 2604 (1898).

Erhitzt man das gleiche Reaktionsgemisch 1½ Stunden auf 55—65°, verjagt den Alkohol unter vermindertem Druck bei gleicher Temperatur, löst in kaltem Wasser und fällt mit Säure, so erhält man 59% der Theorie an **Benzalmalonsäure**[1])

Nach dieser Methode sind außer dem Benzaldehyd noch die drei Nitrobenzaldehyde, Anisaldehyd, Piperonal und Furfurol mit Malonsäure mit gutem Erfolg (Ausbeuten 75—90%) kondensiert worden[2]). **Cumenylacrylsäure** wurde besser erhalten, als 2 g Cuminol und 1,3 g Anilin auf dem Wasserbad in Reaktion gebracht und das rohe Produkt mit noch 1,3 g Anilin und 1,8 g Malonsäure auf dem Wasserbad weiter erhitzt wurde (Ausbeute 50%).

Auch doppelt ungesättigte Säuren können so erhalten werden.

Cinnamenylacrylsäure[3]) entsteht mit 70% Ausbeute, wenn man reines Zimtaldehydanilid (2,1 g) mit Malonsäure (1 g) in wenig Alkohol gelöst auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Alkohol und Kohlensäure entweichen. Nach dem Ammoniakverfahren entsteht hier auch bei 100° Cinnamylidenmalonsäure.

Aliphatische Aldehyde[4]) geben namentlich unter Verwendung von Piperidin als Base die besten Resultate bei Verwendung viel geringerer Basenmengen.

Nonylensäure entsteht z. B., wenn man 114 Teile Önanthol und 114 Teile Malonsäure mit ca. 2 g Piperidin 12 Stunden auf 100° erwärmt und dann im Vakuum destilliert. Ebenso wie Önanthol reagieren auch andere aliphatische Aldehyde, z. B. Valeraldehyd, Citral u. a. Zuweilen entstehen Gemische von $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren, die sich aber leicht trennen lassen (vgl. S. 648).

Sehr gut scheint die Kondensation aliphatischer Aldehyde mit Malonsäure bei Gegenwart von 1 Mol. Pyridin in ätherischer Lösung unter Eiskühlung und bei Zimmertemperatur (3 Tage) zu verlaufen, und zwar entsteht trotz der niedrigen Temperatur unter Kohlensäureentwicklung die entsprechende einbasische $\alpha\beta$-ungesättigte Säure, also aus Malonsäure und überschüssigem Acetaldehyd **Crotonsäure**[5]) (Ausbeute 14—15 g aus 26 g Malonsäure).

Die bisher schwer zugänglichen doppelt ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe entstehen analog.

40 g Crotonaldehyd, 60 g Malonsäure und 60 g Pyridin liefern bei 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler **Sorbinsäure**[6]) $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, die sich beim Ansäuern ausscheidet (Ausbeute 20 g aus 40 g Crotonaldehyd).

Ketone scheinen an Stelle der Aldehyde nur in beschränktem Maße verwendbar zu sein (vgl. S. 689 u. 695).

Zwar erhält man **$\beta\beta$-Dimethylacrylsäure**[7]), wenn man 1 Teil Aceton mit 2 Teilen Malonsäure und $^1/_{10}$ Teil malonsaurem Ammonium auf dem Wasserbade erhitzt, doch scheinen die Resultate mit anderen Ketonen unsicher zu sein.

Ebenso wie Malonsäure reagiert Cyanessigsäure. Sie liefert mit Aldehyden zunächst die Halbnitrile der Alkylidenmalonsäuren und dann durch Kohlensäureabspaltung die Nitrile der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren, die zu letzteren verseift werden können.

---

[1]) Knoevenagel, B. *31*, 2605 (1898).

[2]) Knoevenagel, B. *31*, 2596 (1898); D. R. P. 97735 und 164296; Frdl. V, 906 und VIII, 1267; s. a. Posner, J. pr. [2], *82*, 430 (1910).

[3]) Knoevenagel, B. *31*, 2617 (1898); s. auch Riedel, A. *361*, 96 (1908).

[4]) Knoevenagel, D. R. P. 156560, C. 1905, I, 56; D. R. P. 161171; Frdl. VIII, 1268.

[5]) Staudinger, Privatmitteilung; s. Henle, Anleitung für das organisch-präparative Praktikum, 1909, S. 137.

[6]) Doebner, B. *33*, 2141 (1900); Riedel, A. *361*, 89 (1908).

[7]) Knoevenagel, D. R. P. 162281; Frdl. VIII, 1270.

$$R \cdot CH : O + CH_2\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} = R \cdot CH : C\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

$$R \cdot CH : C\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} = R \cdot CH : CH \cdot CN + CO_2.$$

Benzalcyanessigsäure[1]) entsteht, wenn man gleiche Moleküle Benzaldehyd und Cyanessigsäure auf den Siedepunkt des Aldehyds erhitzt. Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht Zimtnitril. Analog werden o-, m- und p-Methylzimtnitrile, Crotonnitril und andere erhalten.

Zuweilen entstehen hierbei jedoch die Nitrile der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren.

Es ist für diese Methode nicht einmal notwendig, fertige Cyanessigsäure anzuwenden, sondern man kann das Kaliumsalz der Bromessigsäure in einer wässerigen Lösung von Cyankalium mit den Aldehyden in Reaktion bringen.

Eine wäßrige Lösung von Bromessigsäure wird mit Pottasche neutralisiert, etwas mehr als die berechnete Menge Cyankalium hinzugegeben und die Lösung mit der theoretischen Menge Benzaldehyd unter sorgfältiger Kühlung geschüttelt. Das entstehende Kaliumsalz wird mit Salzsäure zerlegt. In gleicher Weise ließ sich eine ganze Reihe analoger Säuren gewinnen[2]).

Auch hier gelingt die Kondensation besonders gut mit Hilfe von Basen. Erhitzt man 86 Teile Valeraldehyd, 85 Teile Cyanessigsäure und 2 Teile Piperidin 4 Stunden auf dem Wasserbad, so erstarrt die Masse beim Erkalten direkt zu **α-Cyan-δ-methyl-α-penten-α-carbonsäure (Valeralcyanessigsäure)**[3])

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH : C\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$$

Außer den genannten Säuren reagieren auch noch andere entsprechend konstituierte Verbindungen ähnlich, so die Brenztraubensäure[4]), Lävulinsäure[5]), Benzylcyanid[6]) u. a.; außer den Aldehyden und Ketonen[7]) noch Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. Phthalsäureanhydrid[8]). Besonders aussichtsvoll erscheint es, an Stelle der so schwierig reagierenden Ketone deren Chloride zu benutzen. So ließ sich die sonst nicht erhältliche Triphenylacrylsäure[9]) über ihr Nitril aus Benzophenonchlorid und Benzylcyanid gut (Ausbeute ein Drittel der Theorie) gewinnen.

Von diesen Abarten der Perkinschen Synthese besitzt nur die Verwendung des Phthalsäureanhydrids größere Bedeutung für die Gewinnung von Ketosäuren und soll daher wenigstens in einem Beispiel angeführt werden.

---

[1]) Fiquet, A. ch. [6], *29*, 433 (1893); s. a. Braun, M. *17*, 218 (1896); Strassmann, M. *18*, 722 (1897). [2]) Clarke, Francis, B. *44*, 274 (1911).

[3]) Knoevenagel, D. R. P. 156560; C. *1905*, I, 56; D. R. P. 164296 und 161171; Frdl. VIII, 1267, 1268.

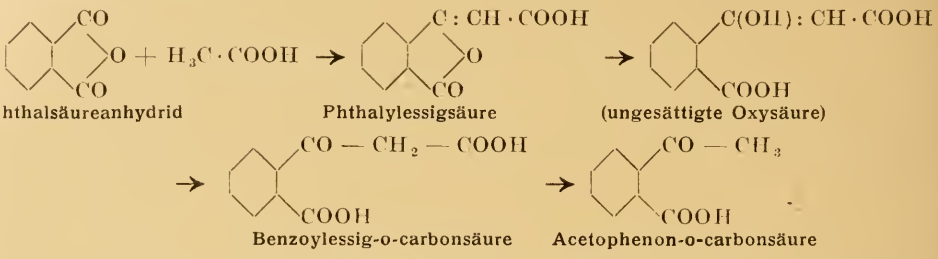
[4]) Claisen und Claparède, B. *14*, 2472 (1881); Baeyer und Drewsen, B. *15*, 2862 (1882).

[5]) Erlenmeyer, B. *23*, 74 (1890); Erdmann, A. *254*, 187 (1889); *258*, 132 (1890).

[6]) Gabriel, B. *18*, 1264 (1885); Knoevenagel, D. R. P. 94132; Frdl. IV, 1294; Frost, A. *250*, 157 (1889). [7]) Knoevenagel, D. R. P. 162281; Frdl. VIII, 1270.

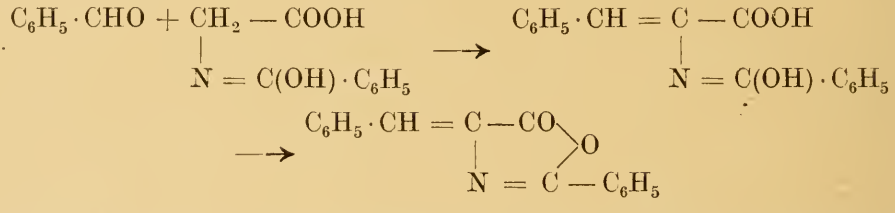
[8]) Gabriel und Schüler, B. *10*, 1551 (1877); B. *18*, 3470 (1885); B. *20*, 2870 (1887); B. *26*, 952 (1893) u. a. a. O. [9]) Heyl u. V. Meyer, B. *28*, 2785 (1895).

Phthalsäureanhydrid liefert mit Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid **Phthalylessigsäure**[1]. Der Lactonring letzterer Säure wird schon durch kaltes Alkali aufgespalten, und die entstehende ungesättigte Oxysäure ist identisch (oder richtiger tautomer) mit der Benzoylessig-o-carbonsäure. Letztere Säure verliert aber als β-Ketosäure sehr leicht CO_2 und liefert infolgedessen schon beim Kochen mit Wasser **Acetophenon-o-carbonsäure.**

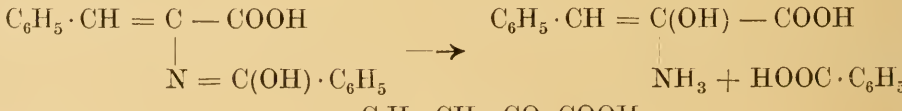


Unter anderen Bedingungen und Mengenverhältnissen kann man durch die hier ausgeführten Kondensationen von Aldehyden mit Malonsäure oder mit Cyanessigsäure auch zu gesättigten Säuren kommen (s. später S. 714 u. 716).

In ihrem Verlauf der Perkinschen Synthese verwandt ist eine allgemeine Synthese der Phenylessigsäuren aus aromatischen Aldehyden und Hippursäure. Die Hippursäure (Benzoylaminoessigsäure) $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ kondensiert sich wahrscheinlich in ihrer tautomeren Form $C_6H_5 \cdot C(OH) = N \cdot CH_2 \cdot COOH$ nach Art der Perkinschen Synthese mit aromatischen Aldehyden und die primär entstehenden Kondensationsprodukte gehen hierbei sogleich in ein inneres Anhydrid, ein sog. Azlacton über[2].



Diese Azlactone, bzw. die ihnen zugrunde liegenden Säuren, gehen beim Kochen mit Natronlauge in die entsprechenden Arylbrenztraubensäuren über,



die aber nicht isoliert zu werden brauchen, sondern in Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd glatt Arylfettsäuren[3] liefern (s. S. 746).

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH + H_2O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2 + H_2O.$$

[1]) Gabriel und Schüler. B. *10*, 1554 (1877); *11*, 1010 (1878); *17*, 2521, 2665 (1884); *18*, 1258 Anm. (1885); *26*, 705, 951 (1893); *29*, 2518 (1896); Roser. B. *17*, 2620 (1884); Mertens, B. *19*, 2367 (1886); Bülow, A. *236*, 186 (1886); Bromberg. B. *29*, 1436, 1439 (1896).

[2]) Erlenmeyer. A. *271*, 164 (1892); *337*, 265 (1904).

[3]) Mauthner, A. *370*, 368 (1909); C. *1910*, I, 636.

Zur Darstellung der **Phenylessigsäure**[1]) werden 5 g des Kondensationsproduktes aus Benzaldehyd und Hippursäure[2]) 5 Stunden mit 50 ccm 10%iger Natronlauge gekocht. Nach Eiskühlung setzt man 25 ccm 10%iges Wasserstoffsuperoxyd zu, läßt über Nacht stehen, säuert an, bläst die Benzoesäure mit Wasserdampf ab und äthert den Rückstand aus. Analog wurden verschiedene im Kern substituierte Säuren dargestellt.

2. Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Säureestern.

a) Einführung von Alkylidenresten in Ester $X \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (Claisensche Synthese ungesättigter Ester und verwandte Synthesen).

In vielen Fällen, in denen die Perkinsche Synthese ungesättigter Säuren und ihre Abarten unbefriedigend verlaufen (S. 685ff.), ist es zweckmäßig, zunächst Ester der gewünschten Säuren darzustellen und dann zu den freien Säuren zu verseifen.

Man kann nämlich *auch die Ester der zur Perkinschen Synthese brauchbaren Säuren (vgl. S. 683) mit Aldehyden zu $\alpha\beta$-ungesättigten Estern kondensieren*[3]).

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O.$$

Über die Konstitution der entsprechenden Ester gilt dasselbe wie bei der Perkinschen Synthese, d. h. die Kondensation greift stets nur in die der Carboxylgruppe benachbarte Stellung ein; es entstehen also die Ester $\alpha\beta$-ungesättigter Säuren.

In ihrer ursprünglichen Form ist diese Synthese nur unter Benutzung aromatischer Aldehyde verwendbar und dient vornehmlich zur Darstellung der homologen Zimtsäuren. Hierfür ist sie der Perkinschen Synthese nicht nur wegen der oft besseren Ausbeuten vorzuziehen, sondern auch deshalb, weil hier die gleichzeitige Bildung verschiedener, schwer trennbarer Säuren fortfällt (vgl. S. 684).

Als kondensierendes Mittel dient Natrium.

Darstellung von Zimtsäureester. Man gibt zu überschüssigem reinem Essigester unter Eiskühlung Natriumdraht (s. S. 699 Anm. 7) und (für jedes Natriumatom ein Molekül) Benzaldehyd. Wenn alles Natrium verschwunden ist, läßt man noch einige Zeit stehen, gibt Essigsäure und Wasser zu und trennt im Scheidetrichter. Die Essigesterschicht wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. (Ausbeute 110% vom Aldehydgewicht.)

Ganz analog erhält man aus kernsubstituierten Aldehyden die Kernhomologen der Zimtsäure (z. B. 11 g reine o-Methylzimtsäure[4]) aus 10 g o-Tolylaldehyd) und aus den Estern höherer Fettsäuren die α-substituierten Zimtsäuren[5]). Namentlich für letztere ist die Claisensche Methode der Perkinschen vorzuziehen. Besonders gut scheint hier die Reaktion zu verlaufen, wenn man die Methylester der Säuren verwendet.

Darstellung von α-Methylzimtsäuremethylester. Man übergießt 11.5 g Natriumdraht mit reinem Propionsäuremethylester (ca. 250 g) und tropft allmählich 53 g Benzaldehyd zu. Durch Kühlung und Schütteln muß jede starke Erwärmung vermieden

[1]) Mauthner, A. *370*, 368 (1909); C. *1910*, I, 636.
[2]) Erlenmeyer, A. *271*, 164 (1892); *337*, 265 (1904.
[3]) Claisen, B. *23*, 978 (1890). [4]) Young, B. *25*, 2103 (1892).
[5]) Claisen, B. *23*, 978 (1890); Posner, J. pr. [2], *82*, 435, 437 (1910).

werden. Nach 24 Stunden werden 30 g Eisessig und dann Wasser zugesetzt. Das abgeschiedene Öl wird nach dem Ausschütteln mit Sodalösung fraktioniert. Sp. 254°. Ausbeute 60 g, doch wird die Hauptmenge des Propionsäureesters zurückgewonnen und kann nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung wieder verwendet werden. Analog wurden dargestellt α-Äthylzimtsäuremethylester, α-Phenylzimtsäuremethylester und Furfuracrylsäuremethylester mit annähernd gleicher und die entsprechenden Äthylester mit meist schlechterer Ausbeute.

Ähnlich wie bei der Perkinschen Synthese läßt sich auch bei dieser Methode Bernsteinsäureester besonders gut zu Kondensationen verwenden. Infolgedessen sind hier auch Ketone an Stelle der Aldehyde verwendbar.

Darstellung von Dimethylitaconsäureester[1]) (Teraconsäureester) (vgl. S. 687). Man überschichtet gepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat (s. S. 701) aus zwei Atomen Natrium mit absolutem Äther, tropft unter Kühlung mit einer Kältemischung ein Gemisch von 1 Mol. Bernsteinsäureester und 2 Molekülen Aceton zu, läßt einige Stunden in der Kälte und ca. 2 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gibt Wasser hinzu und versetzt nach Trennung der Schichten die wäßrige Schicht fraktioniert mit Schwefelsäure, indem man die entstehende ölige Fällung immer sofort ausäthert. Analog entstehen andere ungesättigte Ester[2]).

Da der Bernsteinsäureester zwei reaktionsfähige CH_2-Gruppen besitzt, kann man ihn stufenweise oder gleichzeitig mit zwei Aldehyd- oder Ketonmolekülen kondensieren. Man kommt so zu den Estern der sog. Fulgensäuren[3]), deren Anhydride, die Fulgide, interessante Farbänderungen unter dem Einfluß von Temperaturveränderung oder Belichtung (Thermochromie und Phototropie) zeigen.

So entsteht aus Bernsteinsäureester, Benzaldehyd und Natriumäthylat der Ester der Dibenzalbernsteinsäure (αδ-Diphenylfulgensäure) $C_6H_5 \cdot CH : C - COOH$ | oder aus Teraconsäureester (s. oben), Veratrylaldehyd $C_6H_5 \cdot CH : C - COOH$ und Natriumäthylat der Ester der α-Veratryl-δδ-dimethylfulgensäure $(CH_3)_2C : C - COOH$ |. Natürlich können auch hier an Stelle der Ita- $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C : C - COOH$ consäuren zunächst die Paraconsäuren (vgl. S. 686) entstehen.

b) Alkylidenmalonsäureester.

Auch hier reagiert der Malonsäureester leichter als die Ester der Fettsäuren (vgl. S. 688). Es ist daher namentlich in Fällen, in denen die Claisensche Methode versagt, zweckmäßig, zuerst durch Kondensation von Aldehyden mit Malonester und Verseifung Alkylidenessigsäuren darzustellen (vgl. S. 688).

Benzalmalonsäureester[4]) entsteht glatt, wenn man ein Gemisch von Benzaldehyd und Malonester bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff sättigt und 8 Tage stehen läßt oder mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° erhitzt. (Ausbeute gleich der angewandten Malonestermenge.) Der Ester gibt bei vorsichtiger Verseifung mit Barytwasser Benzalmalonsäure (s. S. 653), sonst Zimtsäure.

---

[1]) Stobbe, A. *282*, 283 (1894).

[2]) Stobbe, A. *308*, 90 (1899); B. *44*, 1297 (1911).

[3]) Stobbe, A. *380*, 1 (1911); s. a. B. *38*, 3674 (1905); A. *349*, 333, 361 (1906); A. *359*, 1 (1908).

[4]) Claisen u. Crismer, A. *218*, 121 (1883); s. a. Marckwald, B. *21*, 1080 (1888) u. a.

Wichtiger ist die Methode noch zur Darstellung rein aliphatischer ungesättigter Ester, weil hier die Claisensche Methode nicht anwendbar ist.

Äthylidenmalonsäureester[1]) entsteht mit 50% Ausbeute, wenn man 1 Molekül Malonester, 2 Moleküle Acetaldehyd und 1½ Moleküle Essigsäureanhydrid im Rohr 2 Tage lang auf 100° erhitzt und dann fraktioniert destilliert (Siedepunkt über 200°).

Auch Ketone lassen sich mit Malonester in ähnlicher Weise kondensieren.

Wenn man gleiche Moleküle Aceton, Malonester und Essigsäureanhydrid mit etwas Chlorzink mehrere Stunden kocht oder besser 14 Stunden auf 100° erhitzt, erhält man 22% an **Isopropylenmalonester**[2]) $(CH_3)_2C = C(COOC_2H_5)_2$. Ob auch andere Ketone in dieser Weise reagieren, scheint nicht versucht worden zu sein (vgl. S. 689 und 690).

Viel besser als die bisher erwähnten sauren Kondensationsmittel wirken auch hier Ammoniak und Amine.

Benzalmalonester[3]) entsteht, wenn man 160 g Malonester mit 106 g Benzaldehyd und ca. 2 g Ammoniak in alkoholischer Lösung 2 Tage stehen läßt und dann 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der entstandene Ester wird gewaschen und destilliert. (Ausbeute 70% der Theorie.) Analog entsteht mit Salicylaldehyd Cumarincarbonester.

Ähnlich entsteht **Citrylidenmalonester**[4]), wenn man 160 g Malonester und 152 g Citral mit 2—5 g Äthylamin oder Piperidin kondensiert.

Im allgemeinen ist jedoch diese Methode bei Benutzung von aliphatischen Aldehyden nicht[5]) verwendbar, weil hier die Kondensation meist zu gesättigten Estern führt (s. S. 714), während mit aromatischen Aldehyden stets die Alkylidenmalonester in vorzüglicher Ausbeute entstehen. Ob Ammoniak, Diäthylamin, Piperidin oder andere Basen als Kondensationsmittel gebraucht werden, ist in vielen Fällen gleichgültig, während in anderen Fällen die Ausbeuten variieren.

Cyanessigester reagiert wie Malonester und führt zu den entsprechenden ungesättigten Nitrilestern (vgl. S. 690).

α-Cyanzimtsäureester[6]) wird dargestellt, indem man 10 g Benzaldehyd, 10 g Cyanessigester und 0.2 g Natrium bei niedriger Temperatur 1 Tag stehen läßt. (Ausbeute 80% der Theorie bei kleinen Mengen.)

Isopropylencyanessigester[7]) entsteht (neben dem Isopropylen-bis-cyanessigester), wenn man 36 g reines, trocknes Aceton mit 150 g Cyanessigester und unter Eiskühlung mit 15 Tropfen Diäthylamin versetzt und erst 24 Stunden kalt und dann noch ca. 1 Monat bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Schließlich wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und im Vakuum fraktioniert (Sp_{10} 100—120°).

Auch im β-Phenylglutaconsäureester $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) = CH \cdot COOC_2H_5$ läßt sich die CH_2-Gruppe mit Benzaldehyd kondensieren. Bei Gegenwart von methylalkoholischem Kali entsteht unter gleichzeitiger Verseifung α-Benzal-β-phenylglutaconsäure[8]) $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot COOH$.

Sehr leicht reagiert auch Acetessigester mit Aldehyden oder Ke-

[1]) Komnenos, A. *218*, 156 (1883). [2]) Meyenberg, B. *28*, 786 (1895).
[3]) Knoevenagel, D. R. P. 97734; Frdl. V, 906; B. *31*, 2593 (1898).
[4]) D. R. P. 94132; Frdl. IV, 1293.
[5]) Knoevenagel, B. *31*, 2591 (1898).
[6]) Carrick, J. pr. [2], *45*, 500 (1892).
[7]) Komppa, B. *33*, 3532 (1900). [8]) Feist, Pomme, A. *370*, 80 (1909).

tonen unter Bildung von Alkylidenacetessigestern (ungesättigten Ketosäureestern) (vgl. S. 708),

$$C_6H_5 \cdot CH : O + H_2C\begin{matrix}CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5\end{matrix} = C_6H_5 \cdot CH : C\begin{matrix}COOC_2H_5 \\ CO \cdot CH_3\end{matrix}$$

Benzalacetessigester

doch gelingt die Spaltung dieser Verbindungen zu Alkylidenessigsäuren in der üblichen Weise (s. S. 708) nicht, vielmehr wird bei der Verseifung auch der Aldehydrest wieder abgespaltet[1]). Durch eine eigenartige Reaktion mit Hilfe von Natriumalkoholat und Jodäthyl ist es jedoch gelungen, Isopropylidenacetessigester glatt unter Bildung von Dimethylacrylsäureester[2]) zu spalten und analog Trimethylacrylsäureester darzustellen. Vielleicht läßt sich diese Methode mit Erfolg verallgemeinern.

Die Kondensation geschieht mit den üblichen Mitteln.

Äthylidenacetessigester entsteht, wenn man in ein Gemisch von 1 Teil Acetaldehyd und 3 Teilen Acetessigester unter starker Kühlung entweder ca. $^1/_{50}$ Teil Ammoniak[3]) oder Chlorwasserstoff[1]) bis zur Sättigung einleitet, oder auch die Kondensation mit Basen bewerkstelligt[4]) (Ausbeute 70—80%). Das resultierende Öl wird gewaschen und durch Destillation im Vakuum gereinigt. (Sp_{20} 105—108°.)

Benzalacetessigester entsteht ganz analog, wenn man zu einem Gemisch von 100 g Acetessigester und 82 g Benzaldehyd bei einer Temperatur von unter — 5° ein Gemisch von 1 g Piperidin[5]) mit 2 g Alkohol allmählich hinzugibt. Nach 24stündigem Stehen bei — 5° erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei.

Bei Verwendung aromatischer Aldehyde muß die Innehaltung der niedrigen Temperatur sorgfältig beobachtet werden, da sonst Alkyliden-bis-acetessigester entstehen (vgl. S. 708).

Hier möge auch erwähnt werden, daß sich Benzaldehyd mit Diazoessigester zu Benzoylessigester[6]) kondensiert.

$$C_6H_5 \cdot CHO + N_2CH \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + N_2.$$

Zur Darstellung anderer Ketosäureester ist diese Reaktion jedoch nur in sehr beschränktem Maße verwendbar[7]).

c) Metallalkylsynthese.

Zu β-Oxysäureestern (vgl. S. 684) und durch darauf folgende Wasserabspaltung zu $\alpha\beta$-ungesättigten Estern kommt man auch, wenn man die aus halogensubstituierten Fettsäureestern in normaler Weise mit Zink oder Magnesium entstehenden metallorganischen Verbindungen auf Aldehyde oder Ketone einwirken läßt.

Namentlich unter Benutzung von aromatischen Ketonen, die ja bei den übrigen Kondensationsreaktionen fast völlig versagen (s. S. 689. 690, 695 u. a. a. O.), ist die Methode von Wichtigkeit geworden, da sie zu den bisher kaum erhältlichen β-substituierten Zimtsäuren führt.

---

[1]) Claisen und Matthews, A. *218*, 170 (1883); s. jedoch Pauly, B. *30*, 482 (1897) und Merling und Welde, A. *366*, 131 (1909).

[2]) Merling und Welde, A. *366*, 137, 140 (1909).

[3]) Knoevenagel, D. R. P. 97734, Frdl. V, 906; 94132, Frdl. IV, 1293.

[4]) Knoevenagel, D. R. P. 161171, Frdl. VIII, 1268; 94132, Frdl. IV, 1293.

[5]) Knoevenagel, D. R. P. 94132, Frdl. IV, 1293.

[6]) Curtius, Buchner, B. *18*, 2371 (1885).

[7]) Schlotterbeck, B. *40*, 3000 (1907); *42*, 2565 (1909).

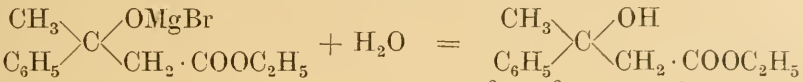
Die halogensubstituierten Fettsäureester bilden ganz normale metallorganische Salze (vgl. S. 675).

$$Mg + \underset{\text{Bromessigester}}{Br \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5} = Br \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

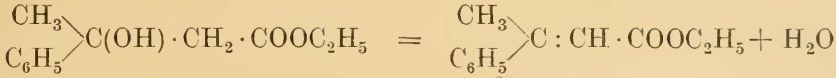
und diese addieren sich in normaler Weise an CO-Gruppen.

Acetophenon — Magnesiumbromessigester

Die Additionsprodukte liefern bei der Zersetzung mit Wasser β-Oxysäureester und diese unter Wasserabspaltung ungesättigte Ester.



β-Oxy-β-Phenylpropionsäureester



β-Methylzimtsäureester

Wegen der Ausführung der Synthese gilt das schon früher (S. 675) Gesagte. Man kann hier an Stelle des Magnesiums in ganz gleicher Weise Zink verwenden, ohne die Zinkalkyle als solche zu isolieren. In dieser Form ist die vorliegende Reaktion schon länger[1]) bekannt.

Darstellung von Tetramethyläthylenmilchsäure[2]). Der Ester entsteht, wenn man eine molekulare Mischung von Bromisobuttersäureester und Aceton unter Kühlung auf trockenes, geraspeltes Zink gießt, am Rückflußkühler 1 Woche stehen läßt und noch 2 Stunden auf 60—70° erwärmt. Dann wird mit Wasser zersetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und das resultierende Öl fraktioniert. Sp. 190—200°. Die durch Verseifung entstehende freie Säure $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ ist natürlich zur Wasserabspaltung nicht befähigt.

Ganz analog entsteht aus Bromisobuttersäureester und Isobutyraldehyd **α-Dimethyl-β-isopropyläthylenmilchsäure**[3]). Die Ausbeuten scheinen schwankend. Für α-Methyl-β-oxybuttersäureester[4]) aus Acetaldehyd und α-Brompropionester sind 25%, für β-Diphenyl-β-oxypropionsäureester[5]) aus Benzophenon und Bromessigester dagegen 95% Ausbeute angegeben. Letzterer Ester liefert bei der Verseifung die entsprechende Oxysäure und diese beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat **β-Phenylzimtsäure.** In analoger Weise sind auch andere Oxysäuren und ungesättigte Säuren erhalten worden[6]).

Aus ungesättigten Ketonen erhält man in gleicher Weise ungesättigte Oxysäuren und doppelt ungesättigte Säuren, so aus α-Isomethylheptenon und Bromessigester schließlich Isogeraniumsäure[7]) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH = CH - C(CH_3) = CH \cdot COOH$. (Ausbeute ca. 50% der angewandten Ketonmenge), oder aus Mesityloxyd und Bromessigester Dimethylsorbinsäure[8]) $(CH_3)_2C = CH - C(CH_3) = CH - COOH$.

---

[1]) Reformatsky, B. *20*, 1210 (1887).

[2]) Reformatsky und Plesconossoff, B. *28*, 2838 (1895).

[3]) Ibid., S. 2842. [4]) Blaise, Bl. [3]. *29*, 330 (1903).

[5]) Rupe und Busolt, B. *40*, 4537 (1907).

[6]) Daïn, *Ж*. *29*, 597; C. *98*, I, 668; Perkin, Soc. *69*, 1482 (1896); Wallach, A. *314*, 151 (1900); Stoermer und Friderici, B. *41*, 324 (1908); Andrijewski, *Ж*. *40*, 770; C. *1908*, II, 1434; Rupe, A. *369*, 321 (1907); Rupe, Busolt, B. *40*, 4537 (1907); Posner, J. pr. [2] *82*, 437 (1910).

[7]) Tiemann, B. *33*, 563 (1900); Willstätter, Hatt, A. *418*, 148 (1919).

[8]) Rupe, Lotz, B. *36*, 15 (1903).

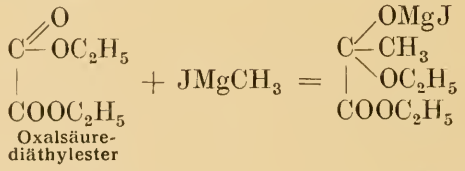
Bessere Ausbeuten lassen sich anscheinend erzielen, wenn man jodsubstituierte Fettsäureester und Magnesium bei Gegenwart von Benzol oder Äther anwendet (vgl. S. 675).

So erhält man **β-Methylzimtsäureester**[1]), wenn man in eine Lösung von 90 g Jodessigester und 50 g Acetophenon in 200 ccm Benzol 11 g Magnesium allmählich einträgt, kurz erwärmt, schließlich ¾ Stunden kocht und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Benzollösung wird mit SO_2 entfärbt, gewaschen, abdestilliert und im Vakuum fraktioniert, wobei der Oxysäureester bereits größtenteils Wasser abspaltet und β-Methylzimtsäureester liefert (Sp_{15} 130—155°). Trotzdem wird man in den meisten Fällen die Verwendung des Zinks und des billigeren Bromessigesters bevorzugen[2]).

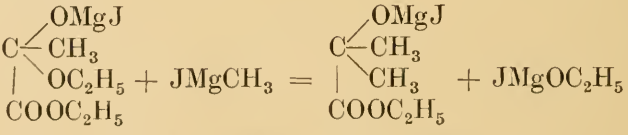
Ganz analog werden die entsprechenden höheren Zimtsäuren[3]) aus p-Methylacetophenon, p-Methoxyacetophenon, Propiophenon, Butyrophenon, n-Valerophenon, Isovalerophenon, Capronophenon u. a. hergestellt. Meist geht die Wasserabspaltung schon bei der Vakuumdestillation des Rohesters vor sich. Beim β-Äthyl-, β-Isobutyl- und β-Pentylhydracrylsäureester, wo dies nicht der Fall ist, werden die betreffenden Zimtsäuren sehr glatt so erhalten, daß man die Hydracrylsäuren in konzentrierter Schwefelsäure löst und durch Wasser wieder fällt[4]). Die Ausbeuten sind meist gut.

Auch rein aliphatische[5]) sowie hydroaromatische[6]) ungesättigte Säuren lassen sich in gleicher Weise darstellen, ebenso wie man auch höhere Halogenfettsäureester[6]) verwenden kann. Die Wasserabspaltung aus den Oxysäureestern gelingt gut durch Erwärmen mit Eisessig und Chlorzink[5]), mit krystallisierter Oxalsäure[7]), mit technischer Ameisensäure[8]) oder auch mit Phosphoroxychlorid[9]), doch kommen auch Fälle vor, in denen die Wasserabspaltung bisher auf keine Weise gelungen ist[10]).

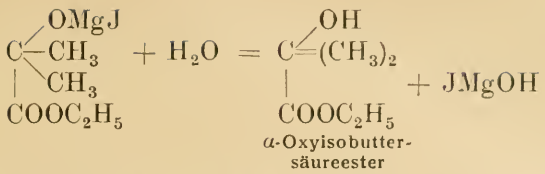
Zu α-Oxysäuren kann man mit Hilfe der metallorganischen Verbindungen bequem gelangen, wenn man auf die Dialkylester oder Esterchloride der Oxalsäure Halogenalkyle und Metalle einwirken läßt. Namentlich für die Darstellung der Dialkylglykolsäuren $(R)_2C(OH)\cdot COOH$ ist diese Reaktion von Wichtigkeit. Auch hier kann man an Stelle des Magnesiums Zink verwenden.



Oxalsäurediäthylester



[1]) Schroeter, B. *37*, 1090 (1904). [2]) Lindenbaum, B. *50*, 1270 (1917).
[3]) Schroeter, B. *40*, 1589 (1907); *41*, 5 (1908); s. a. Darzens, C. r. *144*, 328 (1907); Tiffeneau, C. r. *138*, 985 (1904).
[4]) Rupe, Busolt, B. *40*, 4537 (1907); Posner, J. pr. [2], *82*, 438 (1910).
[5]) Bouveault und Blanc, Bl. [3], *31*, 1207 (1904).
[6]) Zelinsky und Gutt, B. *35*, 2140 (1902); Wallach, A. *323*, 138 (1902); *360*, 30, 41 (1908). [7]) Zelinsky und Zelikow, B. *34*, 3249 (1901).
[8]) Rupe, A. *369*, 321 (1909); Posner, J. pr. [2], *82*, 437 (1910).
[9]) Lindenbaum, B. *50*, 1270 (1917).
[10]) Willstätter, Hatt, A. *418*, 155 (1919).



α-Oxyisobuttersäureester (Dimethylglykolsäureester)[1]) wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 2 Molekülen Jodmethyl und 1 Molekül Oxalsäuremethylester mit einem Überschuß von amalgamiertem, granuliertem Zink 4 Tage stehen läßt. Bequemer und besser erhält man noch diese, sowie höhere Dialkylglykolsäuren[2]), wenn man 1 Molekül Äthyloxalylchlorid zu 2 Molekülen Magnesiumalkyljodid unter Eiskühlung zusetzt und die entstehende Verbindung mit Wasser zersetzt. Nach der Bildung aus Oxalsäureestern werden die Dialkylglykolsäuren von alters her noch fälschlich als Dialkyloxalsäuren bezeichnet.

Auch Ketosäureester kann man mit Hilfe metallorganischer Verbindungen erhalten, indem man Säurechloride oder -ester mit Magnesium und Halogenfettsäureester oder auch nur Halogenfettsäureester mit Magnesium reagieren läßt.

So entsteht **Benzoylessigester**[3]) in guter Ausbeute aus Bromessigester, Magnesium und Benzoylbromid und analog α- und β-Benzoylpropionester, Acetessigester, Propionylpropionester und andere.

3. Kondensation von Säureestern untereinander. Darstellung von β-Ketosäureestern.

(Geuthersche Acetessigesterbildung und analoge Reaktionen.)

Trotz ihrer beschränkten Verallgemeinerungsfähigkeit von größter Wichtigkeit für die organische Synthese ist eine zuerst von Geuther[4]) aufgefundene Darstellungsweise von β-Ketosäureestern, weil sie zur Darstellung des Acetessigesters geführt hat, dessen vielseitige Verwendbarkeit an anderen Orten behandelt wird (s. z. B. S. 703 u. a. a. O.). Säureester, welche der COOR-Gruppe benachbart eine CH_3-, CH_2- oder CH-Gruppe besitzen (vgl. S. 683), kondensieren sich vermöge dieser reaktionsfähigen Gruppe mit der Carboxalkylgruppe beliebiger anderer Ester unter Alkoholabspaltung zu β-Ketosäureestern, z. B. liefern zwei Moleküle Essigester Acetessigester.

$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

In Wirklichkeit verläuft die Reaktion nicht so einfach, doch soll auf die Theorie[5]) hier nicht näher eingegangen werden. Als Kondensationsmittel dient Natrium oder Natriumäthylat.

Die Darstellung des Acetessigesters[6]) geschieht so, daß man 250 g reinen, trockenen Essigesters am Rückflußkühler mit 25 g frischem Natriumdraht oder -band[7])

[1]) Frankland und Duppa, A. *135*, 25 (1865); *133*, 80 (1865).

[2]) Grignard, C. r. *136*, 1260; Bl. [3], *29*, 948 (1903); Rassow und Bauer, J. pr. [2], *80*, 87 (1909).

[3]) R. Meyer und Tögel, A. *347*, 71 (1906); Zeltner, B. *41*, 589 (1908); s. a. Rassow u. Bauer, J. pr. [2], *80*, 87 (1909). [4]) Geuther, J. *1863*, 323; Z. *1866*, 5.

[5]) Siehe Claisen, B. *20*, 651 (1887); A. *297*, 92 (1897); Michael, B. *29*, 1794 (1896); *33*, 3731 (1900); Tingle, Gorsline, Am. Soc. *30*, 1874 (1908); C. *1909*, I, 641; vgl. Posner, Synthetische Methoden, S. 323 (1903); sowie Scheibler u. Ziegner, B. *55*, 789 (1922). [6]) Wislicenus, A. *186*, 161, 214 (1877).

[7]) Krustenfreie Stücke Natrium (einige Gramm mehr als nötig) werden mit der Natriumpresse (B. *28*, 322 [1895]) zu Draht oder Band in ein Becherglas mit trocknem

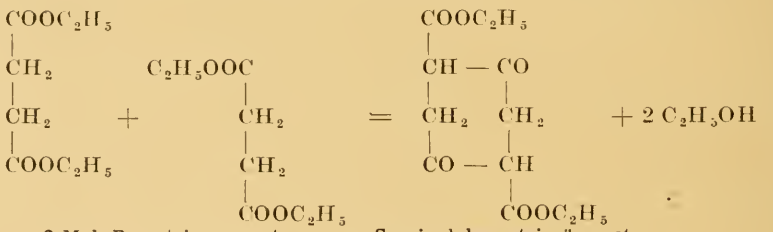
versetzt, 2—3 Stunden gelinde kocht, bis alles Natrium verschwunden ist und noch warm mit ca. 160 ccm 50%iger Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach dem Schütteln mit 400 ccm gesättigter Kochsalzlösung werden die Schichten getrennt, die Esterschicht auf dem Wasserbad abgedampft und im Vakuum fraktioniert. (Sp_{13} 71°. Sp_{754} 181°.)

Wie schon erwähnt, ist die Methode keiner großen Verallgemeinerung fähig. Aus Propionsäureester läßt sich in gleicher Weise α-Propionylpropionsäureester[1]) noch mit ca. 20% Ausbeute darstellen,

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + CH_2\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

α-Propionylpropionsäureester

aber bei den höheren Fettsäureestern verläuft die Synthese nur bei ganz bestimmter Arbeitsweise einigermaßen befriedigend. Immerhin ist es Wahl[2]) gelungen, unter Innehaltung bestimmter Bedingungen Propionylessigester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (Ausbeute 13%), Butyrylessigester $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (Ausbeute 18—20%), n-Valerylessigester $C_4H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (Ausbeute 28%) und Heptylessigester $C_6H_{13} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (Ausbeute 40%) nach dieser Methode darzustellen. Isovalerylessigester entstand dagegen nur in sehr geringer Menge. Glatter als die Fettsäureester reagiert auch hier (vgl. S. 686, 694) Bernsteinsäureester, der in befriedigender Ausbeute unter intermolekularer Kondensation den cyclischen Succinylobernsteinsäureester[3]) liefert.



2 Mol. Bernsteinsaureester — Succinylobernsteinsäureester

Zur **Darstellung von Succinylobernsteinsäureester** trägt man 10 g gekörntes Natrium in 38 g Bernsteinsäureäthylester ein und gibt 2—3 Tropfen absoluten Alkohol zu. Nach 10 Tagen wird die trockene Masse durchgesiebt, mit verdünnter Salzsäure eben sauer gemacht und das Unlösliche aus Alkohol umkrystallisiert.

Darstellung von gekörntem Natrium. *Natrium wird unter trockenem Toluol oder Xylol geschmolzen und bis zum Erkalten kräftig geschüttelt. Gröbere, aber für den vorliegenden Zweck bessere Körnung erzielt man mit Hilfe von Paraffin, das schließlich mit 50° warmem Ligroin abgewaschen wird. Levy und Andreocci, B. 21, 1464 Anm. (1888).*

Will man zwei verschiedene Estermoleküle kondensieren, so benutzt man zuweilen reines Natriumalkoholat.

$$\underset{\text{Benzoesäureester}}{C_6H_5 \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Essigester}}{CH_3 \cdot COOC_2H_5} = \underset{\text{Benzoylessigester}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5} + C_2H_5OH$$

Petroläther oder Äther hineingepreßt, schnell mit Filtrierpapier getrocknet, gewogen und sofort verarbeitet. Es ist **sehr gefährlich, Natriumreste mit Wasser zu zerstören.** Zur gefahrlosen Vernichtung werfe man dieselben in ein hellbrennendes Ofenfeuer.

[1]) Hantzsch und Wohlbrück, B. *20*, 1320, 2332 (1887).

[2]) Wahl, Doll, Bl. [4], *13*, 265; C. *1913*, I, 1581; Wahl, C. r. *152*, 95; C. *1911*, I, 718.

[3]) Herrmann, A. *211*, 308 (1882); Ebert, A. *229*, 45 (1885); vgl. auch Baeyer, B. *18*, 3454 (1885).

Benzoylessigester[1]). Zur Darstellung des Esters wird ein Molekül alkoholfreies Natriumalkoholat mit einem Molekül Benzoesäureester ca. 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit zwei Molekülen Essigester gut durchgemischt und ca. 2 Tage auf dem Wasserbad weiter erhitzt. Dann wird ein Molekül Eisessig und schließlich solange Wasser zugesetzt, als dasselbe eine Ölabscheidung bewirkt. Das Öl wird mit Sodalösung gewaschen und im Vakuum fraktioniert.

Alkoholfreies Natriumalkoholat *stellt man dar, indem man Natrium in etwa 15 Teilen absoluten Alkohols in einem kurzhalsigen Kolben am Rückflußkühler löst und unter Erhitzen im Ölbad bis 200° im trocknen Wasserstoffstrom den Alkohol verjagt. Dann wird in einem angewärmten Mörser möglichst schnell gepulvert und sofort verarbeitet. Claisen, B. 22, 1010 (1889); Wislicenus, A. 186, 193 (1877). Über freiwillige Verbrennung von Alkoholaten s. Nef, A. 318, 177 (1901).*

Auch die Darstellung von Benzoylessigester ist von Wahl[2]) wesentlich verbessert worden, so daß es jetzt gelingt, Benzoylessigsäuremethylester unter Innehaltung bestimmter Bedingungen in einer Ausbeute von 85% zu erhalten.

Bequemer werden Benzoylessigester und andere höhere β-Ketosäureester oft auf anderem Wege dargestellt (s. S. 707).

Ameisensäureester liefert mit Fettsäureestern usw. natürlich Aldehydosäureester[3]) (Formylfettsäureester)

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{H\cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Phenylessigester}}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5} = \underset{\text{Formylphenylessigester}}{HCO\cdot CH(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5} + C_2H_5OH$$

Die Ausführung der Reaktion geschieht in ganz ähnlicher Weise, aber meist bei Gegenwart von absolutem Äther. Die Ausbeuten sind bei den Formylfettsäureestern mittelmäßig, beim Formylbernsteinsäureester gut (60—70%). Der Formylessigester selbst ist unbeständig; er kondensiert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Trimesinsäureester.

Die Ester zweibasischer Säuren mit längerer Kohlenstoffkette können eine analoge Kondensation im Molekül selbst erleiden. Diese sogenannte „intramolekulare Acetessigesterbildung" führt naturgemäß zu cyclischen β-Ketosäureestern.

$$\underset{\text{Pimelinsäureester}}{\begin{matrix}CH_2-CH_2-COOC_2H_5\\ CH_2-CH_2-CH_2-COOC_2H_5\end{matrix}} = \underset{\substack{\beta\text{-Ketohexamethylen-}\\ \text{carbonsäureester}}}{\begin{matrix}CH_2-CH_2-CO\\ \quad\quad\quad\quad\ |\\ CH_2-CH_2-CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}} + C_2H_5OH$$

Das praktische Ergebnis hängt hier in erster Linie von der inneren Spannung des entstehenden Ringes ab; d. h. entsprechend der Baeyerschen Spannungstheorie entstehen die Derivate des Fünf- und des Sechsringes recht glatt, alle anderen aber entweder gar nicht oder in sehr schlechter Ausbeute. Die entstehenden Ester zeigen die normale Reaktionsfähigkeit der β-Ketosäureester (s. S. 707 u. 708) und sind daher synthetisch wichtig.

Darstellung von β-Ketopentamethylencarbonsäureester[4]). 20 g Adipinsäureester werden mit einigen Tropfen absolutem Alkohol und 4.6 g Natriumdraht (s. S. 699, Anm. 7) ½ Stunde auf 100—110° erhitzt. Die erkaltete zerriebene Natriumverbindung

[1]) D. R. P. 40747; Frdl. I. 217; Claisen und Lowman, B. *20*, 653 (1887); s. a. Wahl, C. r. *147*, 72 (1908)

[2]) Wahl, Doll, Bl. [4], *13*, 265; C. *1913*, I, 1585.

[3]) Wislicenus, B. *20*, 2931 (1887); A. *363*, 347 (1908).

[4]) Dieckmann, A. *317*, 51, 93 (1901); B. *27*, 102 (1894).

wird in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Der Ester wird im Vakuum fraktioniert. Sp_{15} 110°. Genau so wird aus Pimelinsäureester β-Ketohexamethylencarbonsäureester erhalten. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen 60%, während β-Ketoheptamethylencarbonsäureester aus Korksäureester nur in sehr schlechter Ausbeute entsteht.

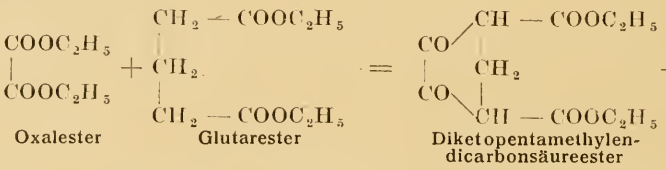
In analoger Weise reagiert Oxalsäureester mit den Estern der Fettsäuren und Arylfettsäuren unter Bildung von Ketodicarbonsäureestern.

$$\underset{\text{Oxalsäurediäthylester}}{C_2H_5OOC\cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Essigester}}{CH_3\cdot COOC_2H_5} = \underset{\text{Oxalessigester}}{C_2H_5OOC\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5} + C_2H_5OH$$

Zur **Darstellung von Oxalessigester**[1]) fügt man zu einem Molekül alkoholfreien Natriumäthylats (s. S. 701) die 10fache Menge absoluten Äthers und allmählich unter Schütteln ein Molekül Oxalester. Nachdem trübe Lösung eingetreten ist, gibt man etwas mehr als ein Molekül Essigester hinzu. Nach einigen Stunden wird die abgeschiedene Natriumverbindung abgesaugt, mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Der Äther wird mit wenig Sodalösung gewaschen, getrocknet und verdampft und das Öl im Vakuum fraktioniert. Sp_{24} 131—132°. Ausbeute 60% der Theorie.

Analog entstehen aus Propionsäureester, Buttersäureester, Phenylessigsäureester usw. mit Oxalester die entsprechenden höheren Ketodicarbonsäureester[2]).

Ester zweibasischer Säuren, welche zwei reaktionsfähige CH-Gruppen (vgl. S. 700) besitzen, können mit Oxalester ringförmige Ketosäureester[3]) liefern.



Auch mit Ketonen geeigneter Konstitution läßt sich Oxalester in gleicher Weise kondensieren und liefert Diketomonocarbonsäureester.

$$\underset{\text{Acetophenon}}{C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3} + \underset{\text{Oxalester}}{C_2H_5OOC\cdot COOC_2H_5} = \underset{\text{Benzoylbrenztraubensäureester}}{C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOC_2H_5} + C_2H_5OH$$

Zur **Darstellung von Benzoylbrenztraubensäureester (Acetophenonoxalester)**[4]) werden 9,2 Natrium in 150 g Alkohol gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und unter kräftigem Umrühren erst 48 g Acetophenon und dann 58,4 g Oxalester zugesetzt. Nach 12stündigem Stehen wird mit Äther zerrieben und die abgesaugte Natriumverbindung nach dem Trocknen auf Ton in Eiswaser gelöst und unter Eiskühlung durch Kohlensäure zersetzt. Der Ester krytallisiert aus. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Essigsäure noch etwas Ester ausfällen. Ausbeute 78% der Theorie. Analog entsteht Acetbrenztraubensäureester[5]) in guter Ausbeute.

Die im vorstehenden erwähnten Ketosäureester lassen sich meist nicht zu den zugehörigen freien Ketosäuren[6]) verseifen, sondern erleiden hier-

[1]) Wislicenus, A. *246*, 316 (1888); B. *20*, 3392 (1887).

[2]) Wislicenus, A. *246*, 329–339 (1888); B. *20*, 590, 592 (1887); *27*, 1092 (1894); vgl. Rassow und Bauer, J. pr. [2], *80* 87 (1909).

[3]) Dieckmann, B. *27*, 965 (1894); *30*, 1470 (1897); *32*, 1933 (1899); Wislicenus und Schwanhäusser, A. *297*, 98 (1897); Rimini, G. *26*, II, 374 (1896); Herrmann, A. *211*, 308 (1882); Baeyer, B. *18*, 3457 (1885); Claisen, B. *27*, 1353 (1894); A. *284*, 245 (1895). [4]) Beyer u. Claisen, B. *20*, 2181 (1887); Wislicenus, B. *28*, 812 (1895).

[5]) Claisen und Stylos, B. *20*, 2188 (1887); s. a. B. *24*, 116 (1891).

[6]) Über die Darstellung der freien Benzoylbrenztraubensäure, die aus ihrem Ester nicht erhältlich ist, s. Brömme und Claisen, B. *21*, 1132 (1888).

bei, soweit sie Ketogruppen und Carboxylgruppen in β-Stellung zueinander enthalten, die charakteristischen Zersetzungen (s. S. 708 u. 709). Manche der aus Oxalester mit Estern oder Ketonen erhaltenen Ketocarbonsäureester spalten beim einfachen Erhitzen Kohlenoxyd ab. So liefert Phenyloxalessigester, der aus Oxalester und Phenylessigester bequem entsteht. (s. oben) bei wiederholter Destillation im Vakuum den synthetisch wichtigen Phenylmalonsäureester[1]).

$$C_2H_5OOC \cdot CH\begin{matrix}C_6H_5\\ CO \cdot COOC_2H_5\end{matrix} = C_2H_5OOC \cdot CH\begin{matrix}C_6H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix} + CO$$

Darstellung von Phenylmalonsäureester[1]). Man erhitzt Phenyloxalessigester im Vakuum. Anfangs steigt der Druck durch die CO-Entwicklung. Dann wird das Erhitzen unterbrochen, so daß der Druck immer etwa zwischen 20 und 40 mm bleibt. Das Destillat wird nochmals destilliert. Sp_{14} 170—172°. Analog liefert Acetophenonoxalester (s. S. 702) durch Erhitzen auf 230—250° bis zum Aufhören der CO-Entwicklung und darauf folgende Vakuumdestillation ca. 50% Benzoylessigester[2]).

Benzoylessigester entsteht auch aus Benzaldehyd und Diazoessigester[3]). Auf gewöhnliche andere Ester läßt sich diese Reaktion nicht übertragen, wohl aber auf negativ substituierte Aldehyde[4]). So liefert Chloral mit Diazoessigester γ-Trichloracetessigester.

Die β-Ketosäureester lassen sich durch Lösen in Essigsäureanhydrid und Einleiten von nitrosen Gasen glatt zu $\alpha\beta$-Diketocarbonsäureestern oxydieren[5]) Auf diese Weise liefert der Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ Diketobuttersäureester $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot COOC_2H_5$.

Kondensationen, die in gewisser Weise den oben geschilderten analog sind, führen zu Diketohydrindencarbonsäureestern[6]) und Phthalidoxalestern[7]).

4. Einführung von Radikalen in den Acetessigester oder in analoge Verbindungen und Spaltung der so erhaltenen Ester. (Vgl. II. Bd., S. 655.)

(Acetessigestersynthese.)

Die vorstehend behandelte Synthese von Ketosäureestern erhält ihre Wichtigkeit erst dadurch, daß man speziell in den Acetessigester die mannigfaltigsten organischen Reste einführen kann, namentlich aber dadurch, daß die so erhaltenen höheren β-Ketosäureester bei der Verseifung nicht die zugehörigen β-Ketosäuren, sondern als deren Zerfallsprodukte die ungleich wichtigeren höheren Fettsäuren (oder Ketone) liefern.

a) Einführung von organischen Radikalen in den Acetessigester. Im Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ und den analog konstituierten Estern zeigt die zwischen zwei CO-Gruppen stehende CH_2-Gruppe (vgl. S. 688) eine besonders große Reaktionsfähigkeit. Man kann durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natrium und aliphatischen Halogenverbindungen eines

[1]) Wislicenus. B. *27*, 1093 (1894): vgl. Rassow und Bauer, J. pr. [2]. *80*, 87 (1909). [2]) Wislicenus, B. *28*, 812 (1895).

[3]) Curtius, Buchner, B. *18*, 2371 (1885).

[4]) Schlotterbeck, B. *40*, 3000 (1907); *42*, 2565 (1909).

[5]) Bouveault, Wahl, C. r. *138*, 1221; C. *1904*, II, 27; Wahl. C. r. *152*, 95: C. *1911*, I, 719; Wahl, Doll, C. r. *154*, 1237; C. *1912*, II. 22: Bl. [4]. *13*, 332: C. *1913*. I, 1965. [6]) Wislicenus, A. *246*, 347 (1888): *252*, 72 (1889): B. *20*, 593 (1887).

[7]) Wislicenus, A. *246*. 342 (1888).

oder nacheinander beide Wasserstoffatome durch Alkylgruppen oder andere organische Radikale, wie Säurereste, Ketonreste u. a. m., ersetzen.

In Wirklichkeit ist der Verlauf dieser Reaktionen offenbar ein anderer[1]); da aber die schließlich resultierenden Produkte in der Tat durch Substitution in der CH_2-Gruppe des Acetessigesters zustande gekommen sind, soll der Bequemlichkeit wegen hier die genannte Formulierung der Reaktion beibehalten werden.

$$\text{I}\quad CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 + Na = CH_3\cdot CO\cdot CH(Na)\cdot COOC_2H_5 + H$$
$$\text{II}\quad CH_3\cdot CO\cdot CH(Na)\cdot COOC_2H_5 + RJ = CH_3\cdot CO\cdot CH(R)\cdot COOC_2H_5 + NaJ$$
$$\text{III}\quad CH_3\cdot CO\cdot CH(R)\cdot COOC_2H_5 + Na = CH_3\cdot CO\cdot C(Na)(R)\cdot COOC_2H_5 + H$$
$$\text{IV}\quad CH_3\cdot CO\cdot C(Na)(R)\cdot COOC_2H_5 + R'J = CH_3\cdot CO\cdot C(R')(R)\cdot COOC_2H_5 + NaJ$$

Die in den Acetessigester einzuführende Gruppe kann ganz beliebig variiert werden, wenn nur das in Reaktion tretende Halogenatom aliphatisch[2]), d. h. nicht direkt an einen aromatischen Kern gebunden ist. Von den verschiedenen Halogenverbindungen reagieren im allgemeinen die Jodverbindungen am besten.

Die Natriumverbindung des Acetessigesters braucht nicht isoliert zu werden, sondern alle Phasen der Reaktion können in der gleichen Lösung ausgeführt werden.

Zur **Darstellung von Äthylacetessigester**[3]) wird die berechnete Menge Natrium (1 Atom) in der 10—12fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und nach dem Erkalten mit dem Acetessigester (1 Mol.) versetzt. Dann gibt man (ev. unter Kühlung) am Rückflußkühler allmählich etwas mehr als ein Molekül Jodäthyl zu (man nimmt den Überschuß um so größer, je flüchtiger die Halogenverbindung ist) und erhitzt, wenn nötig (eventuell unter erneutem Jodäthylzusatz), noch bis zur Beendigung der Reaktion, d. h. bis die Masse nicht mehr alkalisch reagiert (feuchtes Lackmuspapier). Dann wird der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand bis zur Lösung der Salze mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl (eventuell mit Äther) vom Wasser getrennt und, wenn nötig, im Vakuum destilliert. Zum Trocknen dieser Ester wird zweckmäßig nur Natriumsulfat verwendet. Ausbeute 60%. In ganz gleicher Weise werden auch höhere Alkyle[4]) und ungesättigte Alkyle[5]) eingeführt.

Für die Einführung von Methyl in den Acetessigester (und analoge Verbindungen) kann an Stelle des Jodmethyl ebensogut das billigere Dimethylsulfat verwendet werden.

Methylacetessigester[6]). Man löst 11,5 g Natrium in 50—60 ccm Methylalkohol, fügt 65 g Acetessigester und dann unter gutem Rühren 66 g Dimethylsulfat tropfenweise zu und hält die Temperatur auf 60—70°. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, daß eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr alkalisch reagiert. Ausbeute 85% der Theorie.

---

[1]) Claisen, B. *20*, 646, 651 (1887); *21*, 1154 (1888); *33*, 3778 (1900); A. *277*, 162 (1893); Brühl, B. *38*, 220 (1905); Michael, J. pr. [2], *37*, 486, 520 (1887); B. *29*, 1794 (1896); *33*, 3739 (1900); Wislicenus, A. *312*, 52 (1900); Dieckmann, B. *37*, 3372 (1904); Nef, A. *266*, 52 (1891); *298*, 202, 220, 256 (1897); vgl. Posner, Synthetische Methoden, S. 326 (1903).

[2]) Ausnahmen s. Heckmann, A. *220*, 131 (1883); v. Richter, B. *21*, 2470 (1888) u. a. a. O.; vgl. Kempf in vorl. Werke, II. Bd., S. 655).

[3]) Wislicenus, A. *186*, 216 (1877); Conrad und Limpach, A. *192*, 153 (1878); James, A. *226*, 203 (1884).

[4]) Jourdan, A. *200*, 105 (1879); Guthzeit, A. *204*, 2 (1880).

[5]) Fittig und Messerschmidt, A. *208*, 92 (1881); James, A. *226*, 207 (1884).

[6]) Grandmougin, Havas, Guyot, Ch. Z. *37*, 812; C. *1913*, II, 575.

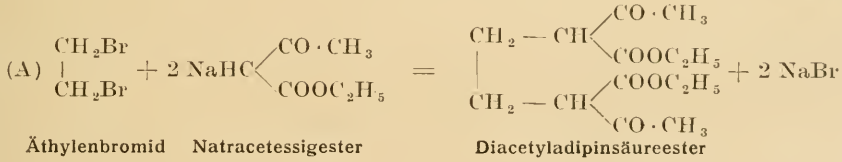
Bei der Darstellung der monoalkylierten Acetessigester lassen sich die Ausbeuten steigern, wenn man einen großen Überschuß von Acetessigester verwendet[1]).

In dem so dargestellten Alkylacetessigester kann das zweite noch vorhandene reaktionsfähige Wasserstoffatom in ganz gleicher Weise durch eine zweite Alkylgruppe ersetzt werden, die nun von der ersten verschieden oder ihr gleich sein kann.

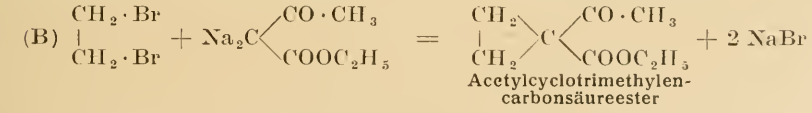
Zu diesem Zweck ist eine Isolierung des monoalkylierten Esters nicht nötig, vielmehr kann man die alkoholische Lösung, sobald die alkalische Reaktion verschwunden ist (s. oben), mit einer der ersten gleichen Menge von Natriumäthylatlösung und dann wieder mit Halogenalkyl versetzen. Wieder wird erhitzt, bis neutrale Reaktion eingetreten ist und nun der **Dialkylacetessigester**[2]) in genau derselben Weise isoliert wie oben der Monoalkylacetessigester. So hat man z. B. Diäthylacetessigester[3]), Diheptylacetessigester[4]), Diallylacetessigester[5]), ferner z. B. Methylpropylacetessigester[6]), Methylbenzylacetessigester[7]) u. a. m. dargestellt.

Besitzen die einzuführenden Reste stark saure Eigenschaften, wie z. B. Nitrobenzylgruppen, so erhält man schon in der ersten Hälfte der Reaktion, d. h. bei Anwendung eines Atoms Natrium Dialkylacetessigester[8]). Man kann übrigens auch in allen anderen Fällen in einer Operation das gleiche Alkyl zweimal einführen, wenn man von vornherein auf ein Molekül Ester zwei Moleküle Natriumäthylat und zwei Moleküle Halogenalkyl verwendet, doch sind die Ausbeuten schlechter als bei der Alkylierung in zwei Abteilungen.

Mit Dihalogenalkylen kann der Acetessigester je nach den Mengenverhältnissen und Versuchsbedingungen in zweifachem Sinne reagieren. Ein Molekül Dihalogenalkyl kann (A) mit zwei Molekülen Acetessigester Diacetylparaffindicarbonsäureester oder (B) mit einem Acetessigester Acetylcyclopolymethylenmonocarbonsäureester liefern:



Äthylenbromid Natracetessigester Diacetyladipinsäureester



Acetylcyclotrimethylen-carbonsäureester

Von praktischer Wichtigkeit ist diese Abart der Acetessigestersynthese nicht. Die Ausführung[9]) schließt sich vollkommen an

---

[1]) Leuchs, B. *44*, 1507 (1911).
[2]) Conrad und Limpach, A. *192*, 153 (1878).
[3]) James, A. *226*, 205 (1884). [4]) Jourdan, A. *200*, 112 (1879).
[5]) Wolff, A. *201*, 46 (1880).
[6]) Liebermann und Kleemann, B. *17*, 918 (1884).
[7]) Conrad und Bischoff, A. *204*, 179 (1880).
[8]) Lellmann und Schleich, B. *20*, 434 (1887); Reissert, B. *29*, 633 (1896); Romeo, G. *32*, II, 355 (1902).
[9]) Perkin, B. *16*, 2136 (1883); *19*, 1244, 2046, 2557 (1886); *21*, 740 (1888); Scherks, B. *18*, 378 (1885); Perkin, Soc. *47*, 840 (1885); *51*, 837 (1887).

das oben Gesagte an. Häufig gehen beide Reaktionen (A und B) nebeneinander vor sich.

Mit halogensubstituierten Ketonen kann man vom Acetessigester zu Polyketocarbonsäureestern kommen:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br + NaCH\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = C_6H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaBr$$

ω-Bromacetophenon — Phenacylacetessigester

Phenacylacetessigester[1]) entsteht fast quantitativ durch einfaches Zusammengießen der alkoholischen Lösungen molekularer Mengen Acetessigester, Natriumäthylat und ω-Bromacetophenon. Ähnlich wurden analoge Ester[2]) erhalten.

Diketocarbonsäureester entstehen auch bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigester, nur muß man hier wegen der Empfindlichkeit der Säurechloride gewöhnlich den Natracetessigester isolieren[3]).

Diese Diketocarbonsäureester entsprechen den Alkylacetessigestern, d. h. die neu eintretende Acidylgruppe ist an Kohlenstoff gebunden: $CH_3 \cdot CO \cdot CH(Ac) \cdot COOC_2H_5$. Sie entstehen bei der genannten Bildungsweise als Hauptprodukte und werden als C-Acidylacetessigester bezeichnet. Nebenher entstehen aber auch sogenannte O-Acidylacetessigester: $CH_3 \cdot C(OAc) : CH \cdot COOC_2H_5$, die sich von der Enolform des Acetessigesters ableiten und als Hauptprodukte entstehen, wenn man Acetessigester mit Pyridin und Säurechloriden behandelt[4]). Sie lagern sich beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat, Natriumacetessigester und ähnlichen Stoffen, und zum kleinen Teil auch durch einfaches Erhitzen auf 240°, in die C-Acidylester um, besitzen aber sonst keine Bedeutung für die synthetische Chemie. Die im folgenden genannten Acidylacetessigester sind daher stets die C-Acidylverbindungen.

Acetylacetessigester und **Acetylmethylacetessigester**[5]) entstehen aus Natriumacetessigester bez. Natriummethylacetessigester und Acetylchlorid. Analog entstehen Benzoylacetessigester[6]) und Phenylacetylacetessigester. Die Ausbeuten sind gut, zuweilen fast quantitativ.

Unter geeigneten Bedingungen kann man übrigens auch hier die Isolierung des Natracetessigesters umgehen, wie folgende Vorschrift für Benzoylacetessigester zeigt, die besonders gute Ausbeuten liefert[7]):

Darstellung von Benzoylacetessigester. Auf je 100 g Acetessigester werden 35,4 g Natrium in Alkohol zu 600 ccm gelöst und 90 ccm Benzoylchlorid in eine Bürette gefüllt. Man mischt nun den ganzen Acetessigester mit 300 ccm der Natriumäthylat-

[1]) Paal, B. *16*, 2866 (1883); Weltner, B. *17*, 68 (1884).

[2]) Weltner, B. *17*, 67 (1884); Kapf und Paal, B. *21*, 1485 (1888).

[3]) Zur **Darstellung von Natracetessigester** wird 1 Mol. Acetessigester in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit dem 5—6fachen Volumen an trocknem Äther, Benzol oder Ligroin und dann mit 1 Atom Natrium als feiner Draht oder feingekörnt (s. S. 699 Anm. 7 u. S. 700) versetzt. Nach 10stündigem Stehen ist die Umsetzung beendet. Wislicenus, A. *186*, 216 (1877); *242*, 24 (1887); s. a. Bouveault und Bongart, Bl. [3], *27*, 1038 (1902) und Conrad und Guthzeit, B. *19*, 20 (1886).

[4]) Claisen, Haase, B. *33*, 1242 (1900).

[5]) James, A. *226*. 211. 219 (1884).

[6]) James, A. *226*, 220 (1884); E. Fischer und Bülow, B. *18*, 2131, 2136 (1885); s. auch Conrad und Guthzeit, B. *19*, 20 (1886).

[7]) Claisen, A. *291*, 71 (1896).

lösung, kühlt auf 5° ab und läßt unter Turbinieren innerhalb 15 Minuten 45 ccm Benzoylchlorid zutropfen, indem man die Temperatur immer unter 10° hält. Nach ½ Stunde werden in genau gleicher Weise 150 ccm Natriumäthylatlösung und 22,5 ccm Benzoylchlorid zugefügt und so fort, immer mit der Hälfte der vorhergehenden Portion, bis alles verbraucht ist. Nach 12 Stunden wird das Natriumsalz abgesaugt und mit Äther gewaschen. Es liefert mit Wasser und Essigsäure unter Eiskühlung in üblicher Weise den freien Benzoylacetessigester.

Die Acidylacetessigester sind ziemlich unbeständig. Sie lassen sich weder weiter alkylieren[1]), noch kann man eine weitere Acidylgruppe in gleicher Weise[2]) in ihr Molekül einführen, doch bildet der Acetylacetessigester mit Pyridin und Acetylchlorid eine O-Acetylverbindung[3]). Besonders leicht spalten die Acidylacetessigester eine der beiden vorhandenen Acidylgruppen ab, und zwar, wenn beide verschieden sind, diejenige niedrigeren Molekulargewichts, d. h. in den meisten Fällen die schon im Acetessigester vorhanden gewesene Acetylgruppe. Aus dem eben erwähnten Benzoylacetessigester läßt sich auf diese Weise sehr glatt Benzoylessigester und wohl ganz ebenso auch Propionylessigester, Butyrylacetessigester usw. erhalten.

Die beste **Darstellungsmethode für Benzoylessigester**[4]) beruht darauf, daß man nach dem soeben beschriebenen Verfahren Benzoylacetessigester darstellt, diesen aber nicht isoliert, sondern von dem abgesaugten Natriumsalz je 40 g in 100 ccm Wasser löst, mit 9 g Salmiak und 25 ccm 10%igem Ammoniak versetzt und unter Schütteln 10 Minuten auf 35—40° erwärmt, ausäthert und das erhaltene Öl im Vakuum rektifiziert. Sp_{18} 159—165°. Ausbeute gleich dem Gewicht des angewandten Acetessigesters.

Halogensubstituierte Säureester reagieren ebenfalls wie Halogenalkyle und liefern Ketodicarbonsäureester und Ketotricarbonsäureester:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5 + Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix} + NaCl$$

Na-Acetessigester Chloressigester Acetbernsteinsäureester

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \cdot COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}Na \cdot COOC_2H_5 + Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_2 \cdot COOC_2H_5}{\overset{|}{C}} \cdot COOC_2H_5 + NaCl$$

Na-Acetbernsteinsäureester Acettricarballylsäureester

Die **Arbeitsweise**[5]) ist dieselbe wie bei der gewöhnlichen Alkylierung des Acetessigesters. Die Ausbeuten sind meist gut.

Ebenso wie der Acetessigester und seine Derivate lassen sich auch alle anderen β-Ketosäureester[6]), wie Benzoylessigester usw., alkylieren, sofern sie nur an dem zwischen zwei CO-Gruppen stehenden Kohlenstoffatom noch Wasserstoff enthalten. Von größerer Wichtigkeit für die Synthese

[1]) James, A. *226*, 211—219 (1884).

[2]) Claisen, A. *277*, 205 (1893); *291*, 47, 110 (1896); B. *33*, 1244 (1900).

[3]) Claisen u. Haase, B. *33*, 1245 (1900).

[4]) Claisen, A. *291*, 71 (1896); Locquin, C. r. *135*, 108 (1902).

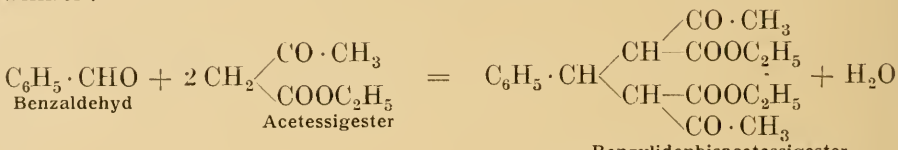
[5]) Rach, A. *234*, 36 (1886); Bischoff, A. *206*, 313 (1881); Fittig und Gottstein, A. *216*, 30 (1882); Weltner, B. *18*, 790 (1885); Bone und Sprankling, Soc. *75*, 839 (1899).

[6]) S. z. B. Pingel, A. *245*, 84 (1888); Baeyer und Perkin, B. *16*, 2130 (1883); Fittig, A. *216*, 36 (1882); Hardtmuth, A. *192*, 142, 146 (1878); Hope, Perkin, Soc. *95*, 2042; C. *1910*, I, 637 usw.

von Säuren ist dies nicht. Nur die cyclischen[1]) β-Ketosäureester (s. S. 701, 705) haben in dieser Hinsicht noch einiges Interesse (s. S. 709).

Auch Ketone mit der Gruppierung $-CO-CH_2-CO-$ oder $-CO-CH_2-C_6H_5$ lassen sich wie die Acetessigester alkylieren und liefern mit halogensubstituierten Säureestern Ketosäureester[2]).

Durch Kondensation unter Wasserabspaltung lassen sich aus Acetessigester und Aldehyden Diketodicarbonsäureester (Alkylidenbisacetessigester, $\alpha\alpha'$-Diacetyl-β-alkyglutarsäureester) gewinnen.



Benzaldehyd — Acetessigester — Benzylidenbisacetessigester — $\alpha\alpha'$-Diacetyl-β-phenylglutarsäureester

Daß diese Kondensation unter anderen Bedingungen in anderem Sinne verläuft, ist bereits (S. 696) besprochen worden.

Methylenbisacetessigester[3]) entsteht aus einem Molekül Formaldehyd (1 kg wäßrige Lösung von 40%) und zwei Molekülen Acetessigester (3 kg), wenn man das Gemisch bei 5° mit Diäthylamin (10 g) versetzt, wobei die Temperatur nicht über 15° steigen darf. Nach 3tägigem Stehen unter 15° wird das Diäthylamin mit Wasserdampf abdestilliert. Das resultierende Öl ist nahezu rein. Es ist auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Ebenso wird Äthylidenbisacetessigester gewonnen.

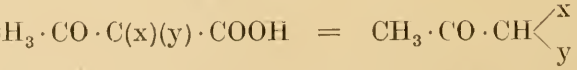
Bei der Verarbeitung aromatischer Aldehyde ist die Temperatur von besonderer Wichtigkeit. Die hier gewünschte Kondensation tritt namentlich bei etwas höherer Temperatur ein[4]) (vgl. S. 696).

Zur **Darstellung von Benzylidenbisacetessigester** kondensiert man 2 Mol. Acetessigester (260 g) mit 1 Mol. Benzaldehyd (106 g) genau so mit Piperidin, wie dies früher (S. 696) angegeben ist, mit dem Unterschiede, daß man die Kühlung unterläßt oder nur einige Stunden kühlt und dann bei Zimmertemperatur stehen läßt.

Über eine Abart der Acetessigestersynthese siehe S. 715.

b) Spaltung der substituierten Acetessigester.

Wenn man den Acetessigester und seine eben behandelten Derivate und Analogen verseift, so gelingt es nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln (s. S. 653), die zugrunde liegenden Ketosäuren zu isolieren. Gewöhnlich findet gleichzeitig mit der Verseifung Zerfall statt, und zwar nach zwei Richtungen[5]). Entweder zerfällt die in Freiheit gesetzte β-Ketosäure in Kohlendioxyd und ein Keton (Ketonspaltung) (vgl. S. 649).



oder es entstehen unter Wasseraufnahme zwei Moleküle Essigsäure bez. ein

[1]) Dieckmann, A. *317*, 39 (1901).

[2]) Rattner, B. *21*, 1321 (1888); V. Meyer und Oelkers, B. *21*, 1305 (1888); Knoevenagel, B. *21*, 1350 (1888); March, A. ch. [7], *26*, 295 (1902); Claisen und Zedel, B. *21*, 3397 (1888); Reformatsky, J. pr. [2], *54*, 469 (1896).

[3]) Knoevenagel, D. R. P. 74885; Frdl. III, 894; s. a. B. *31*, 2773 (1898); A. *281*, 25 (1894). [4]) Knoevenagel, B. *29*, 172 (1896).

[5]) Wislicenus, A. *186*, 221 (1877); *190*, 257, 276 (1877).

Molekül Essigsäure und ein Molekül einer höheren Säure $\overset{x}{\underset{y}{}}$CH·COOH (Säurespaltung).

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(x)(y) \cdot COOH + H_2O = CH_3 \cdot COOH + \overset{x}{\underset{y}{}}CH \cdot COOH$$

Erstere Spaltung ist für die Synthese von Ketonen wichtig und wird bei diesen ausführlich behandelt. Für die Darstellung von Carbonsäuren kommt wesentlich die zweite Art der Spaltung in Betracht, die für höhere Säuren, die sich von der gleichzeitig entstehenden Essigsäure meist durch ihre geringe Wasserlöslichkeit sehr leicht trennen lassen, von ziemlich großer Bedeutung ist.

In der Tat finden gewöhnlich beide Arten der Spaltung gleichzeitig statt, und zwar sowohl bei saurer als auch bei alkalischer Verseifung. Dies bewirkt, daß die Ausbeuten bei der „Acetessigestersynthese" häufig zu wünschen übrig lassen, und daß infolgedessen die „Acetessigestersynthese" für die Darstellung von Säuren vielfach von der „Malonestersynthese" (s. S. 711) verdrängt wurde.

Durch Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen kann man beliebig eine der beiden Spaltungen zur Hauptreaktion machen. Die hier hauptsächlich in Frage kommende „Säurespaltung" tritt im allgemeinen bei Verwendung konzentrierter wäßriger oder alkoholischer Kalilauge am meisten in den Vordergrund[1]).

Zur **Darstellung von Äthyl-n-propylessigsäure**[2]) **(Hexan-3-carbonsäure)** wird Äthyl-n-propylacetessigester (vgl. S. 705) mit 2 Teilen festem KOH, $\frac{1}{3}$ Teil Wasser und $\frac{1}{3}$ Teil Alkohol am Rückflußkühler 4 Stunden über freier Flamme erhitzt. Dann wird die Masse mit Wasser versetzt, durch Ausäthern von Keton und unverändertem Ketosäureester befreit und angesäuert. Das ausfallende Öl wird rektifiziert. Sp_{760} 209°.

Allylessigsäure[3]) wird erhalten, indem man zu 50 g Allylacetessigester (s. S. 704) am Rückflußkühler 3—4 Moleküle Kaliumhydroxyd in wenig Wasser zugibt und unter Umschütteln auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird Wasser zugesetzt, der Alkohol und das Allylaceton weggekocht und mit H_2SO_4 angesäuert. Die Säuren werden mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat neutralisiert und eingedampft und die aus dem zurückbleibenden Salz mit verdünnter Schwefelsäure freigemachte ölige Säure fraktioniert. Sp. 187—189°.

In ganz analoger Weise wird die „Säurespaltung" auch bei den andersartig substituierten Acetessigestern ausgeführt. Man erhält so aus den Diacetylparaffindicarbonsäureestern (S. 705) Paraffindicarbonsäuren, aus den Acetylcyclopolymethylenmonocarbonsäureestern (S. 705): Cyclopolymethylencarbonsäuren, aus den Di- und Polyketocarbonsäureestern (S. 706) γ-, δ- usw. Ketosäuren[4]) aus den Ketodi- und -tricarbonsäureestern (S. 707): zwei- und dreibasische Säuren[5]) usw.

[1]) Wislicenus, A. *186*, 221 (1877); *190*, 257, 276 (1878); *206*, 308 (1881).

[2]) Kiliani, B. *19*, 227 (1886).

[3]) Fittig und Messerschmidt, A. *208*, 92 (1881); s. a. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique [3], *36*, 31; C. *98*, II, 663.

[4]) Die mit Säurechloriden erhaltenen Acidylacetessigester (S. 706) werden natürlich bei dieser Verseifung völlig gespalten, weil sie in bezug auf alle Ketogruppen β-Ketosäureester sind (vorsichtige Spaltung s. S. 707).

[5]) Conrad, A. *188*, 220 (1877); Kressner, A. *192*, 138 (1878); Wislicenus und Limpach, A. *192*, 130 (1878); Miehle, A. *190*, 327 (1877); Bischoff, B. *24*, 2015 (1891).

Aus den durch intramolekulare Acetessigesterbildung (S. 701) entstandenen und dann in normaler Weise alkylierten (S. 708) cyclischen β-Ketosäureestern erhält man durch die normale „Säurespaltung" α-Alkyladipinsäuren und α-Alkylpimelinsäuren[1]). Die so erhaltenen Säuren sind nun ihrerseits wiederum der Kondensation zu cyclischen β-Ketocarbonsäureestern zugänglich und durch die gleiche Reaktionsfolge weiter in $\alpha\alpha$-Dialkyladipinsäuren und $\alpha\alpha$-Dialkylpimelinsäuren überführbar.

Ausnahmsweise kann übrigens auch die „Ketonspaltung" (vgl. S. 708) substituierter Acetessigester usw. zur Darstellung von Carbonsäuren, nämlich von Ketoncarbonsäuren, dienen. In diesen Fällen wird gewöhnlich mit verdünnten Säuren oder verdünnten Alkalien verseift.

Acetbernsteinsäureester (s. S. 707) liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder besser mit Barytwasser fast nur Lävulinsäure[2]).

$$\underset{\text{Acetbernsteinsäureester}}{\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Lävulinsäure}}{CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH} + CO_2 + 2\,C_2H_5OH$$

Die mit Hilfe von Oxalsäureester erhaltenen Ketodicarbonsäureester (s. S. 702) liefern durch „Ketonspaltung" α-Ketocarbonsäuren.

Zur **Darstellung von Brenztraubensäure**[3]) wird Oxalessigester (S. 702) mit 10%iger Schwefelsäure gekocht, und ganz analog erhält man aus Phenyloxalessigester Phenylbrenztraubensäure[4]) (vgl. S. 703). Letztere Säure krystallisiert direkt aus:

$$\underset{\text{Phenyloxalessigester}}{\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot COOC_2H_5 \\ \qquad\ | \\ \quad CO\cdot COOC_2H_5 \end{array}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Phenylbrenztraubensäure}}{\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2 \\ \qquad | \\ \quad CO - COOH \end{array}} + CO_2 + 2\,C_2H_5OH$$

Zur Gewinnung von Carbonsäuren durch Spaltung substituierter Acetessigester usw. scheint auch eine noch andersartige Spaltung, die sogenannte „Esterspaltung" in vielen Fällen brauchbar zu sein, obwohl über dieselbe noch keine umfassenden praktischen Erfahrungen vorliegen. Erwärmt man nämlich Mono- und Dialkylacetessigester mit Alkohol und Natriumalkoholat, so erhält man Essigester und die Ester der Alkyl- und Dialkylessigsäure[5]) die leicht gereinigt und dann verseift werden können.

$$CH_3\cdot CO\cdot C(X)(Y)\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH = CH_3\cdot COOC_2H_5 + \begin{array}{l} X \\ Y \end{array}\!\!\!\!>\!CH\cdot COOC_2H_5$$

Auf eigenartige Weise gelingt auch eine Esterspaltung substituierter Acetessigester mit Hilfe von 1,8-Naphthylendiaminchlorhydrat[6]).

Hierher gehört anscheinend auch eine eigenartige Ringspaltung, die zu Dicarbonsäuren mit offener Kette führt. Wenn man nämlich o-Phenolcarbonsäuren mit Natrium in Alkohol behandelt, erhält man

---

[1]) Dieckmann, A. *317*, 39 (1901); B. *27*, 102 (1894).

[2]) Conrad, A. *188*, 222 (1877); s. a. Weltner, B. *17*, 72 (1884); Emery, A. *295*, 94 (1897).

[3]) Wislicenus, B. *19*, 3225 (1885).

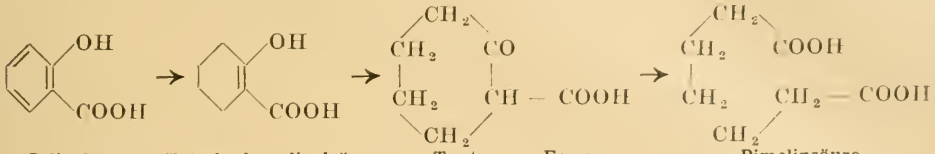
[4]) Wislicenus, B. *20*, 592 (1887).

[5]) Dieckmann, B. *33*, 2670, 2681 (1900); *41*, 1260, 1266 (1908).

[6]) Sachs, A. *365*, 74 (1909).

Pimelinsäuren[1]) bez. aus β-Naphtholcarbonsäuren Phenylen-essig-propionsäuren.

Der Verlauf dieser Reaktion ist so zu deuten, daß durch Reduktion z. B. der Salicylsäure Tetrahydrosalicylsäure entsteht, die tautomer mit einer Cycloketoncarbonsäure ist. Letztere spaltet sich als β-Ketosäure in normaler Weise nach dem Typus der Säurespaltung des Acetessigesters:



Noch glatter verläuft die Reaktion bei Anwendung halogensubstituierter o-Phenolcarbonsäuren. So erhält man aus den drei Dibromkresotinsäuren die α-, β- und γ-Methylpimelinsäuren in einer Ausbeute von 60—80% der Theorie.

5. Einführung von Radikalen in Malonester und analoge Ester und Spaltung der so erhaltenen Ester.

(Malonestersynthese.)

In ganz gleicher Weise wie in den Acetessigester (S. 703) kann man auch in den Malonsäureester die mannigfaltigsten organischen Reste einführen. Verseift man die so erhaltenen Ester, so erhält man die zugehörigen substituierten Malonsäuren $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!\!C\!\!<\!\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$. Diese spalten aber beim Erhitzen sehr leicht Kohlensäure ab (s. S. 649) und liefern so sehr bequem die substituierten Essigsäuren $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!\!CH\cdot COOH$, die auch durch die Acetessigestersynthese zugänglich sind. Vor letzterer hat aber die Malonestersynthese den Vorzug, daß hier die Spaltung nur in einer Richtung verläuft (vgl. S. 708) und infolgedessen die Ausbeuten meist viel besser sind.

a) Einführung von organischen Radikalen in den Malonester. Ganz ebenso wie im Acetessigester lassen sich im Malonester die beiden Wasserstoffatome der zwischen den Carboxylgruppen stehenden CH_2-Gruppe durch Alkylgruppen, Säurereste, Ketonreste usw. ersetzen. Über die Theorie[2]) dieser Reaktionen gilt das früher (S. 704) Gesagte.

I. $CH_2(COOC_2H_5)_2 + Na = NaCH(COOC_2H_5)_2 + H$
II. $NaCH(COOC_2H_5)_2 + RJ = (R)CH(COOC_2H_5)_2 + NaJ.$
III. $(R)CH(COOC_2H_5)_2 + Na = (R)(Na)C(COOC_2H_5)_2 + H$
IV. $(R)(Na)C(COOC_2H_5)_2 + R'J = (R)(R')C(COOC_2H_5)_2 + NaJ.$

Auch die Anwendbarkeit sowie die praktische Ausführung dieser Synthese ist die gleiche wie bei der Acetessigestersynthese (S. 704), doch gelingt die Umsetzung hier noch viel leichter. Die Isolierung des Natriummalonesters ist hier niemals notwendig.

---

[1]) Einhorn, B. *27*, 331 (1894); A. *286*, 257 (1895); *295*, 173 (1897), D. R. P. 90566; Frdl. IV, 1318.

[2]) Siehe S. 704, Fußnote 1.

Zur **Darstellung von Äthylmalonsäurediäthylester**[1]) $C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2$ werden 2.3 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol gelöst, mit 16 g Malonsäurediäthylester[2]) und durch den Rückflußkühler nicht zu schnell mit 20 g Jodäthyl versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbad ca. 1—2 Stunden, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert (feuchtes Lackmuspapier), verjagt den Alkohol, versetzt mit Wasser und nimmt den Ester mit Äther auf. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wird rektifiziert. Sp. 206 bis 208°. Ausbeute ca. 15 g.

Propylmalonsäurediäthylester[3]) soll am besten entstehen, wenn man das Gemisch von Malonester und Propyljodid in kleinen Portionen in die Natriumäthylatlösung einträgt, wobei man etwas kühlt, wenn lebhaftes Sieden eintritt.

Für die Einführung von Methyl in den Malonester kann an Stelle von Jodmethyl das billigere Dimethylsulfat[4]) verwendet werden.

Die Ausbeuten von Monoalkylmalonester lassen sich durch Anwendung eines großen Überschusses von Malonester steigern[5]).

Über das Verhalten saurer Alkylgruppen s. S. 705.

In gleicher Weise wird eine zweite Alkylgruppe eingeführt und z. B. Äthylmethylmalonester[6]), Methylbenzylmalonester[7]) und andere analoge Ester[8]) dargestellt. Sind die beiden einzuführenden Alkylgruppen gleich, so kann man auch beide gleichzeitig einführen, indem man den Malonester von vornherein mit 2 Mol. Natriumäthylat und 2 Mol. Halogenalkyl behandelt. Auf diese Weise läßt sich Diäthylmalonsäurediäthylester[9]) und seine Analogen bequem darstellen.

Erwähnenswert ist, daß auch in komplizierteren Molekülen, wie z. B. im Dicarboxyglutaconsäureester (S. 713) $(C_2H_5OOC)_2CH^* \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$ das mit einem * bezeichnete Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzbar ist. Dies ist von Wichtigkeit für die Darstellung substituierter Glutaconsäuren, z. B. der α-Methylglutaconsäure[10]) $HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot COOH$.

Auch die Einführung ungesättigter Reste, so die Darstellung von Allyl- und Diallylmalonester[11]) oder Butyl-allyl-malonester[12]) gelingt ganz glatt und mit vorzüglicher Ausbeute.

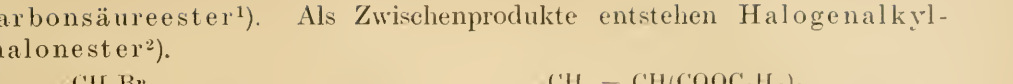
Aromatische Gruppen lassen sich im allgemeinen nicht in den Malonester einführen (vgl. S. 704), wohl aber läßt sich in dem auf andere Weise dargestellten Phenylmalonester (S. 703) das noch vorhandene Wasserstoffatom glatt durch Methyl-, Benzyl-, Allyl- usw. Reste ersetzen[13]).

Mit Dihalogenalkylen liefert Malonester in analoger Weise wie der Acetessigester (vgl. S. 705) je nach den Mengenverhältnissen entweder Paraffin-tetracarbonsäureester oder Cyclo-polymethylen-di-

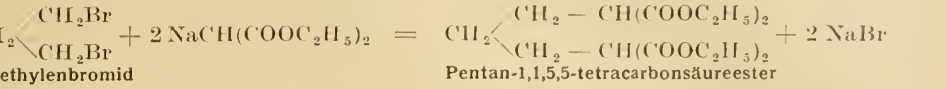
---

[1]) Conrad, A. *204*, 127, 134 (1880).
[2]) Darstellung des Malonesters s. S. 660; Conrad, A. *218*, 131, Anm. (1883).
[3]) Stiassny, M. *12*, 592 (1891).
[4]) Grandmougin, Havas, Guyot, Ch. Z. *37*, 812; C. *1913*, I. 575.
[5]) Leuchs, B. *44*, 1507 (1911). [6]) Conrad, A. *204*, 146 (1880).
[7]) Ibidem S. 177; s. auch Krafft, B. *17*, 1630 (1884).
[8]) So z. B. Stiassny, M. *12*, 594 (1891).
[9]) Conrad, A. *204*, 138, 163 (1880); Guthzeit, A. *206*, 362 (1881).
[10]) Feist, Pomme, A. *370*, 61 (1910); C. *1910*, I. 256.
[11]) Conrad, A. *204*, 168, 171 (1880).
[12]) Ballo, B. *11*, 335 (1881).
[13]) Wislicenus und Goldstein, B. *28*, 815 (1895); B. *29*, 2599 (1896).

carbonsäureester[1]). Als Zwischenprodukte entstehen Halogenalkylmalonester[2]).



Trimethylenbromid — Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäureester



Cyclo-tetramethylen-dicarbonsäureester

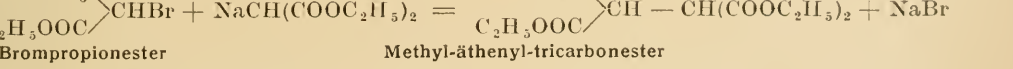
Halogenalkyle mit mehr als zwei Halogenatomen an einem Kohlenstoff reagieren anormal[3]). So liefert Chloroform mit Malonester den ungesättigten Dicarboxylglutaconsäureester[4]).

Mit Hilfe von halogensubstituierten Ketonen erhält man Keto- oder Diketo-dicarbonsäureester, z. B. mit Bromacetophenon: Phenacyl- und Diphenacylmalon-ester[5]) (vgl. S. 706).

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf trocknen Natriummalonester (vgl. S. 706) lassen sich ebenfalls Keto- oder Diketodicarbonsäureester[6]) darstellen, die natürlich als β-Ketosäureester bei der Verseifung deren charakteristisches Verhalten (vgl. S. 708) zeigen.

Bei Verwendung der Ester halogensubstituierter Säuren kommt man zu Tri- und Tetracarbonsäureestern.

So erhält man z. B. Methyl-äthenyl-tricarbonsäureester[7]) aus Malonester mit α-Chlor- oder α-Brompropionsäureester. Die Ausbeute ist gleich der verarbeiteten Malonestermenge.



α-Brompropionester — Methyl-äthenyl-tricarbonester

Die **praktische Ausführung** ist hier, wie in analogen Fällen[8]), die gleiche wie bei Verwendung einfacher Halogenalkyle. Zuweilen verläuft jedoch die Reaktion anormal. So erhält man an Stelle des zu erwartenden Trimethyläthenyltricarbonsäureesters 1,3-Dimethylpropan-1,3,3-tricarbonsäureester[9]) in einer Ausbeute von 44% der Theorie, wenn man 92 g warmen α-Bromisobuttersäureester zu einer heißen alkoholischen Lösung von 82 g Methylmalonsäurediäthylester und 10,8 g Natrium zusetzt und bis zur Neutralität erhitzt.

Ein derartiger anormaler Verlauf[10]) der Malonestersynthese ist durch-

[1]) Guthzeit und Dressel, B. *21*, 2234 (1888); Perkin, B. *16*, 208, 1793 (1883); B. *17*, 54, 124, 450 (1884); B. *18*, 3248 (1885); B. *19*, 2038 (1886); B. *21*, 736, 738, 741 (1888); Kipping, B. *21*, 30ff. (1888); s. auch Perkin, Soc. *59*, 798 (1891) und B. *35*, 2091 (1902).

[2]) Willstätter, B. *33*, 1162 (1900); Perkin, Freer, Soc. *51*, 833 (1887); Fittig, Roeder, A. *227*, 19 (1885).

[3]) Conrad und Guthzeit, B. *15*, 2842 (1882); Zelinsky und Doroschewsky, B. *27*, 3374 (1894); s. jedoch Dimroth, B. *35*, 2883 (1902).

[4]) Conrad und Guthzeit, A. *222*, 251 (1883); vgl. Contelle, J. pr. [2], *73*, 49 (1906). [5]) Paal, B. *18*, 3324 (1885); B. *19*, 3144 (1886); B. *21*, 3453 (1888).

[6]) Lang, B. *20*, 1326 (1887); Bischoff, B. *16*, 1044 (1883); B. *17*, 2789 (1884); A. *239*, 92 (1887); Wislicenus, A. *242*, 24 (1887); Michael, J. pr. [2], *37*, 475 (1888).

[7]) Bischoff, A. *214*, 53 (1882).

[8]) Andere analoge Darstellungen s. Bischoff, A. *214*, 38, 44, 61, 68 (1882); B. *21*, 2089 (1888); Wislicenus, A. *242*, 24 (1887); Polko, A. *242*, 114 (1887); Barnstein, A. *242*, 126 (1887); Auwers, A. *292*, 137 (1896).

[9]) Auwers und Köbner, B. *24*, 1929 (1891).

[10]) Perkin, Ch. N. *74*, 108 (1896); Montemartini, G. *26*, II, 259 (1896); Emery, J. pr. [2], *53*, 308 (1896); Bredt, A. *292*, 121 (1896); Auwers, A. *292*, 154.

aus nicht selten, wenn die einzuführenden Reste sehr kompliziert sind. Bei der Acetessigestersynthese scheinen solche Anomalien weniger häufig einzutreten[1]).

Man erklärt das Auftreten dieser Anomalien dadurch, daß man eine Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem halogensubstituierten Ester und Addition von Natriummalonester an die entstandene Doppelbindung annimmt.

Zuweilen scheint es auch hier zweckmäßiger zu sein, unter Ausschluß von Alkohol zu arbeiten. So erhält man den analogen **Pentan-2,2,3-tricarbonester** (Methyläthyläthenyltricarbonester[2])) am besten, wenn man 13,4 g Natrium in 400 g Xylol staubfein suspendiert (S. 700), mit 100 g Methylmalonsäurediäthylester 3 Stunden auf 150—160° und dann mit 115 g α-Brombuttersäureester am Rückflußkühler ca. 160 Stunden auf 180° bis zur Neutralität erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser geschüttelt, das Öl bis 190° abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sp_{16} 158—161°. (Ausbeute 60—70 g = 40% der Theorie.)

Die Malonestersynthese läßt sich, abgesehen von den vielen Kombinationen der vorstehenden Reaktionen, noch dadurch erweitern, daß man im Malonester und in allen seinen Derivaten, die noch die Gruppe $-CH(COOC_2H_5)_2$ enthalten, das reaktionsfähige Wasserstoffatom nicht nur immer wieder durch Natrium, sondern auch durch Chlor oder Brom ersetzen[3]) und die so erhaltenen Halogenverbindungen in üblicher Weise mit beliebigen anderen Malonesterderivaten verketten kann[4]). Auf diese Weise hat man den Ester einer vierzehnbasischen Säure, den Octointessara-kaideka-carbonsäure-ester $C_{50}H_{74}O_{28}$ aufgebaut.

Brommethyl-malonsäureester[5]) wird dargestellt, indem man 1 Mol. Methylmalonester allmählich mit einem Mol. Brom versetzt und die Reaktion durch gelindes Erwärmen einleitet. Sehr zweckmäßig ist die Zugabe einer Spur Jod.

Auch Aldehyde lassen sich unter Wasserabspaltung mit Malonester kondensieren. Die eine Art dieser Kondensation, die zu ungesättigten Estern führt, ist bereits ausführlich (S. 668 u. 694) besprochen worden. Namentlich aliphatische Aldehyde reagieren mit Malonester fast ausschließlich so, daß ein Molekül Aldehyd sich mit zwei Molekülen Malonester zu dem gesättigten Alkylidenbismalonester kondensiert. Als Kondensationsmittel dienen Amine.

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} + 2\,\underset{\text{Malonester}}{H_2C(COOC_2H_5)} = \underset{\text{Äthylidenbismalonester}}{CH_3 \cdot CH\!\left\langle \begin{matrix} CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} \right.} + H_2O.$$

Zur **Darstellung von Methylen-bismalonester**[6]) versetzt man ein Gemisch von 32 g Malonester und 8 g 40%iger Formaldehydlösung unter Eiskühlung mit 0,5 g Diäthylamin oder Piperidin, läßt 12 Stunden verschlossen bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und fraktioniert das vom Wasser getrennte Öl im Vakuum. Sp_{12} 190—200° (197—198°). Ausbeute 30 g (90% der Theorie).

Ganz analog reagieren alle anderen aliphatischen Aldehyde[7]), während

183, 217 (1896); *298*, 168 (1897); B. *24*, 1923 (1891); Bischoff, B. *24*, 1041 (1891); Lawrence, Pr. R. S. *16*, 154; C. *1900*, II, 368.

[1]) Bone u. Sprankling, Soc. *75*, 839 (1899). [2]) Auwers, A. *298*, 150 (1897).

[3]) Conrad und Bischoff, A. *209*, 219 (1881); *214*, 44 (1882); Guthzeit, A. *209*, 232 (1881); Byk, J. pr. [2], *1*, 27 (1870); Knoevenagel, B. *21*, 1356 (1888); Ruhemann, B. *26*, 2356 (1893).

[4]) Conrad und Bischoff, A. *214*, 68 (1882); B. *21*, 2116 (1888).

[5]) Ruhemann, B. *26*, 2356 (1893).

[6]) Knoevenagel, B. *27*, 2346 (1894).

[7]) Knoevenagel, B. *31*, 2587 (1898).

aromatische Aldehyde nicht in diesem Sinne zur Reaktion zu bringen sind (vgl. dagegen S. 708).

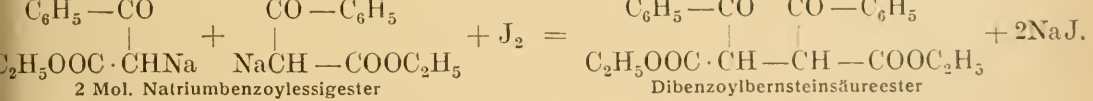
Ebenso wie Malonester lassen sich auch Cyanessigester[1]), Benzylcyanid[2]) und der ungesättigte Glutaconsäureester[3]) (s. S. 717) alkylieren.

Cyanbernsteinsäureester[4]) wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 22 g Cyanessigester, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol, mit einer Lösung von 4,6 g Natrium in 60 ccm Alkohol und mit 25 g Chloressigsäureester versetzt und bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Dann wird der Alkohol verjagt, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Ester rektifiziert. Ausbeute gut.

Dimethyl-methylen-biscyanessigester[5]) wird erhalten, wenn man 36 g trocknes, reines Aceton und 150 g Cyanessigester unter Eiskühlung mit 15 Tropfen Diäthylamin versetzt, zuerst in Kältemischung, dann 24 Stunden möglichst kalt und schließlich 1 Monat bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Der Ester wird im Vakuum rektifiziert. $Sp._{10}$ 186—188°. Ausbeute 16% der Cyanessigestermenge.

Auch Aldehydcyanhydrine lassen sich recht glatt mit Cyanessigester und Benzylcyanid kondensieren und liefern alkylierte Bernsteinsäuren[6]). Auch aromatische Säuren lassen sich mit Aldehyden kondensieren[7]).

Eine weniger wichtige Abart dieser Synthese, die sich übrigens auch auf analoge Verbindungen, also auch auf β-Ketosäureester ausdehnen läßt, beruht darauf, daß man zwei Moleküle derartiger Verbindungen miteinander verketten kann, indem man ihren Natriumverbindungen das Natrium durch freies Halogen entzieht. Diese Synthese verläuft zwar manchmal ganz glatt, ist jedoch unzuverlässig. Bei den Ketosäureestern muß man die trockenen Natriumverbindungen verwenden, während man mit den Malonestern bei Gegenwart von Alkohol arbeiten kann.



2 Mol. Natriumbenzoylessigester — Dibenzoylbernsteinsäureester

Zur **Darstellung von Dibenzoyl-bernsteinsäureester**[8]) wird trockner Natriumbenzoylessigester mit absolutem Äther zerrieben und allmählich mit der berechneten Menge Jod in Äther versetzt. Ein kleiner Jodüberschuß wird durch Schütteln mit Quecksilber entfernt, der Äther verjagt und das Produkt aus Alkohol krystallisiert.

Acetylen-tetracarbonsäureester[9]) Eine Lösung von 2,3 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit 16 g Malonester und bis zur Trübung mit Äther versetzt. Dann wird eine ätherische Lösung von 12,7 g Jod zugetropft, mit Wasser und Thiosulfatlösung durchgeschüttelt und der Äther verjagt. Ausbeute fast quantitativ.

In vielen analogen Fällen versagt die Synthese[10]). Dagegen ist sie zur

[1]) Haller, C. r. *104*, 1626 (1887); *105*, 115, 170 (1887); *106*, 1083 (1888); Bone und Sprankling, Soc. *77*, 654 (1900); Reissert, B. *29*, 638 (1896); Zelinsky, B. *21*, 3165 (1888); Heßler, Am. Soc. *35*, 990; C. *1913*, II. 1289.

[2]) A. Meyer, B. *21*, 1306 (1888).

[3]) Henrich, B. *32*, 670 (1899); s. a. Conrad und Guthzeit, A. *222*, 261 (1883); Feist, Pomme, A. *370*, 79 (1909).

[4]) Haller, C. r. *106*, 1413 (1888); C. r. *105*, 169 (1887).

[5]) Komppa, B. *33*, 3530 (1900).

[6]) Higson und Thorpe, Soc. *89*, 1455 (1906); Avery und Upson, Am. Soc. *30*, 600; C. 1908, I, 1778. [7]) Madsen, Arch. Pharm. *547*, 65; C. *1909*, I, 747.

[8]) Baeyer und Perkin, B. *17*, 60 (1884); s. a. B. *18*, 953 (1885) und Harrow, A. *201* 144 (1880).

[9]) Bischoff und Rach, B. *17*, 2781, 2786 (1884); s. a. A. *239*, 110 (1887).

[10]) Bischoff und Hausdörfer, A. *239*, 110 (1887); *234*, 54 (1886); B. *17*, 2787 (1884).

Darstellung von Cyclo-polymethylen-carbonsäureestern wiederum brauchbar[1]).

Hier mag auch erwähnt werden, daß man in manchen Fällen Natriummalonester an die Doppelbindung ungesättigter Verbindungen addieren und so höhere Säuren synthetisch darstellen kann[2]). Es scheint dies immer dann der Fall zu sein, wenn die Doppelbindung in der Nachbarschaft einer CO-Gruppe steht. Aus Acetylencarbonsäureestern erhält man in gleicher Weise ungesättigte Säuren[3]), die z. B. für die Darstellung der Aconitsäure, β-Phenylglutaconsäure usw. von Wichtigkeit sind.

b) Verseifung der substituierten Malonester und Spaltung der entstehenden Säuren. Die Verseifung der substituierten Malonester verläuft meist ganz normal und führt zu den zugehörigen freien substituierten Malonsäuren. Nur ausnahmsweise tritt hier schon die gleich noch zu besprechende Spaltung ein. Ziemlich schwierig verseifbar sind die Ester der dialkylierten Malonsäuren.

Zur Verseifung[4]) wird der Ester meist mit überschüssiger wäßriger Kalilauge bis zur möglichst vollständigen Lösung am Rückflußkühler gekocht. Z. B. werden 10 g Äthylmalonester zu einer kalten Lösung von 12,5 g Kaliumhydrat in 10 g Wasser allmählich zugesetzt. Es entsteht eine Emulsion, die beim Erwärmen plötzlich aufsiedet und dann noch ca. ½ Stunde gekocht wird, bis die Ölschicht verschwunden ist. Dann wird etwa auf das doppelte Volumen verdünnt, die dem angewandten Kali äquivalente Menge konzentrierter Salzsäure zugesetzt und die freie Äthylmalonsäure entweder direkt durch Ausäthern isoliert oder durch Zusatz einer höchst konzentrierten Chlorcalciumlösung erst als Kalksalz gefällt und dann mit konzentrierter Salzsäure und Äther gewonnen. Ausbeute etwa 50% der Estermenge.

Für die schwieriger verseifbaren Dialkylmalonester[5]) nimmt man zweckmäßig alkoholische Kalilauge (s. S. 652, Anm. 6). Kocht man 40 g Dibenzylmalonester 3 Stunden mit einer alkoholischen Lösung von 11 g Kaliumhydrat, so erhält man ca. 20 g **Dibenzylmalonsäure.**

Wenn in einer mehrbasischen Säure irgendwo im Molekül zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom stehen, so wird, gleichgültig wie oft diese Gruppierung $C\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}$ sich wiederholt, beim Erhitzen der Säure stets eine der beiden Carboxylgruppen abgespaltet.

So liefern die substituierten Malonsäuren $\begin{smallmatrix}X\\Y\end{smallmatrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}$ die substituierten Essigsäuren $\begin{smallmatrix}X\\Y\end{smallmatrix}\!\!>\!CH\cdot COOH$. Auf diese Weise erlaubt die Malonestersynthese eine bequeme und eindeutige Synthese höherer Fettsäuren und Arylfettsäuren, worauf ihre Hauptwichtigkeit beruht.

Buttersäure wird erhalten, wenn man Äthylmalonsäure bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf 180° erhitzt (½ Stunde) und dann destilliert. Sp. 162—163°. Ausbeute 80—90% der Theorie. Ebenso entsteht Stearinsäure[6]) fast quantitativ aus Cetylmalonsäure.

---

[1]) Perkin, B. *17*, 452 (1884); *18*, 3250 (1885); *19*, 1056, 2041, 2048 (1886); s. dagegen B. *21*, 738 und Kipping, B. *21*, 32 (1888).

[2]) Vorländer, A. *345*, 158 (1906); Reinicke, A. *341*, 80 (1905); Auwers, B. *28*, 1130 (1895).

[3]) Michael, J. pr. [2], *49*, 20 (1894); Feist, Pomme, A. *370*, 72 (1909).

[4]) Conrad, A. *204*, 132 (1880). [5]) Bischoff u. Siebert, A. *239*, 92 (1887).

[6]) Conrad, A. *204*, 133 (1880); Krafft, B. *17*, 1630 (1884).

Man kann häufig Verseifung und CO_2-Abspaltung in einer Operation ausführen, wenn man die Ester mit ziemlich starken Mineralsäuren längere Zeit kocht.

$\beta\beta$-Dimethylglutarsäure[1]) **entsteht** direkt, wenn man Dimethylmethylenbiscyanessigester (S. 715) 5—6 Stunden mit 50%iger Schwefelsäure kocht. **Glutarsäure**[2]) **entsteht** direkt, wenn man 10 g Methylenbismalonester (S. 714) mit 10 g starker Salzsäure und 10 g Wasser etwa 6 Stunden am Rückflußkühler kocht, eindampft und im Vakuum destilliert. Sp_{10} 185—195°. Ausbeute 75% der Theorie.

Ähnlich verläuft die beste Darstellungsmethode der Glutaconsäure[3]) aus Dicarboxylglutaconsäureester (S. 712).

Ausnahmsweise kann man die Verseifung ganz entbehren, wenn man von vornherein statt des Malonesters freie Malonsäure anwendet. Dies erscheint aber nur bei der Kondensation mit Aldehyden (S. 714) möglich zu sein.

β-Isobutylglutarsäure[4]) **entsteht** direkt, wenn man 86 T. Valeraldehyd, 208 T. Malonsäure und 2 T. Piperidin 10 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und im Vakuum destilliert. Analog erhält man z. B. aus Önanthol und Malonsäure Nonylensäure oder aus Önanthol und Cyanessigsäure $\alpha\gamma$-Dicyan-β-hexylglutarsäure, ferner Citrylidenmalonsäure, Citrylidenessigsäure u. a. m.

Man erhält nach einer der geschilderten Abarten der Malonestersynthese außer den jeweiligen zugehörigen Malonsäuren und den Alkyl- und Dialkylessigsäuren noch folgende Gruppen von Säuren: ungesättigte Säuren, z. B. Allylessigsäure[5]) aus ungesättigt substituierten Malonestern (S. 712), zweibasische ungesättigte Säuren und mehrbasische ungesättigte Säuren aus Chloroform und Malonester (S. 713) oder durch Addition von Malonester an Acetylencarbonsäuren (S. 716), so namentlich die verschiedenen Glieder der Glutaconsäurereihe, zweibasische Säuren der Glutarsäurereihe, z. B. Pimelinsäure, Adipinsäure usw.[6]) aus Paraffin-tetracarbonsäure-estern (S. 712), Cyclo-polymethylencarbonsäuren, z. B. Cyclo-trimethylen-carbonsäure[7]) aus den entsprechenden Dicarbonsäureestern (S. 713), Ketosäuren, z. B. β-Benzoylpropionsäure[8]) aus den entsprechenden Ketodicarbonsäuren (S. 713) (sind die entstehenden Ketosäuren β-Ketosäuren, so zerfallen sie natürlich bei der Verseifung in üblicher Weise), substituierte Bernsteinsäuren, z. B. Isopropylbernsteinsäure[9]), Methyläthylbernsteinsäure[10]), die isomeren Dialkylbernsteinsäuren[11]) usw. aus den Tri- und Tetracarbonsäureestern (S. 713) und schließlich die verschiedensten Polycarbonsäuren[12]) (vgl. S. 714). Die chlor- oder bromsubstituierten Säuren (S. 714) liefern bei der Verseifung mit Alkalien (Barytwasser) natürlich Oxydicar-

---

[1]) Komppa, B. *33*, 3530 (1900). [2]) Knoevenagel, B. *27*, 2346 (1894).
[3]) Guthzeit und Bolam, J. pr. [2], *54*, 372 (1896).
[4]) Knoevenagel, D. R. P. 156560, Frdl. VII. 736.
[5]) Conrad und Bischoff, A. *204*, 170 (1880).
[6]) Perkin, B. *18*, 3249 (1885); *19*, 2040 (1886); Kipping, B. *21*, 37 (1888).
[7]) Perkin, B. *16*, 1795 (1883); *18*, 3250 (1885); *19*, 2041 (1886); *17*, 450 (1884); *35*, 2091 (1902). [8]) Kues und Paal, B. *18*, 3325 (1885).
[9]) Auwers, A. *292*, 137 (1896). [10]) Auwers, A. *298*, 150 (1897).
[11]) Leuckart, B. *18*, 2316, 2350 (1885); Bischoff, B. *21*, 2089ff. (1888); s. auch Auwers und Köbner, B. *24*, 1929 (1891).
[12]) Bischoff, A. *214*, 61 (1882); B. *21*, 2116 (1888). Näheres siehe: Posner, Lehrbuch der synthetischen Methoden, 1903, S. 204ff.

bonsäuren (Tartronsäuren[1])) und durch normale Spaltung α-Oxymonocarbonsäuren. Schließlich liefern die Alkylidenbismalonester (S. 714) β-substituierte Glutarsäuren[2]). Natürlich wird bei der Verseifung der analogen Cyanverbindungen (s. S. 715) auch die Cyangruppe zur Carboxylgruppe verseift.

6. Seltner gebrauchte Säuresynthesen.

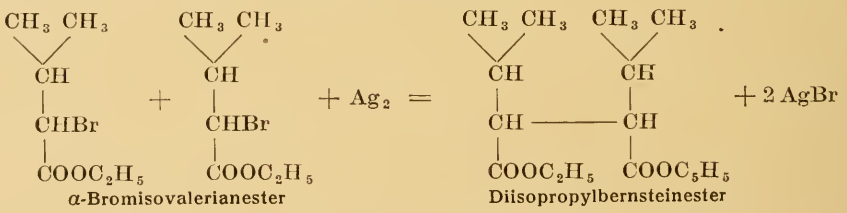
Außer den vorstehend besprochenen wichtigen Synthesen haben noch einige andere Reaktionen in speziellen Fällen für die Darstellung von Säuren Wert, ohne aber einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein. Diese Methoden mögen hier noch kurz erwähnt werden.

a) Würtzsche Synthese.

(Vgl. S. 678 und II. Bd. S. 617.)

Ebenso wie man nach der einfachen Würtzschen Synthese aus zwei Molekülen eines Halogenalkyls mit Hilfe von Natriummetall durch Verkettung der Alkylreste Kohlenwasserstoffe synthetisiert, kann man aus zwei Molekülen halogensubstituierter Säureester zu zweibasischen und aus je einem Molekül Halogenalkyl und Halogenfettsäureester zu einbasischen Säuren gelangen. Im letzteren Falle verläuft jedoch die Reaktion wenig glatt, so daß die Darstellung einbasischer Säuren[3]) nach dieser Methode nicht in Frage kommt. Wohl aber kann man, namentlich unter Benutzung von Silber[4]) an Stelle des Natriums, einige zweibasische Säuren recht vorteilhaft so darstellen.

Zur **Darstellung von Di-isopropyl-bernsteinsäure**[5]) werden 140 g α-Bromisovalerianester in zwei Portionen mit gleichen Gewichtsmengen fein verteilten Silbers 6 Stunden auf 150° erhitzt. Ausbeute an Ester ca. 40 g.



α-Bromisovalerianester — Diisopropylbernsteinester

Zur Verseifung werden gleiche Volumina Ester, Schwefelsäure und Wasser gekocht. Durch Wasserdampfdestillation wird die Säure im Destillat größtenteils als Anhydrid erhalten. Analog[6]) werden andere substituierte Bernsteinsäuren und zweibasische Säuren mit längerer Kohlenstoffkette erhalten. Die Ausbeuten sind infolge von Nebenreaktionen[7]) meist recht schlecht. An Stelle des Silbers kann auch feinverteiltes Kupfer[8]) angewandt werden.

Wichtig ist, daß infolge der Nebenreaktion auch die Konstitution der entstehenden Säure keineswegs mit Bestimmtheit

[1]) Guthzeit, A. *209*, 233 (1881); Conrad, B. *13*, 2160 (1880); *14*, 619 (1881).
[2]) Knoevenagel, B. *27*, 2345 (1894); *31*, 2587 (1898).
[3]) Schneider, J. *1869*, 528; Zincke, B. *2*, 738 (1869).
[4]) Wislicenus, A. *149*, 220 (1869).
[5]) Auwers, A. *292*, 167 (1896); Hell und Mayer. B. *22*, 48 (1889).
[6]) Wislicenus, A. *149*, 215, 220, 221 (1869); Hell und Rothberg, B. *22*, 60 (1889). [7]) Hell, B. *22*, 48 (1889); *28*, 2439, 2453 (1895).
[8]) Ince, Soc. *1*, 157 (1848).

vorauszusagen ist. Man erklärt die auftretenden Anomalien dadurch, daß man eine Abspaltung und Wiederanlagerung von Halogenwasserstoff annimmt[1]).

Als Beispiel für eine ähnliche, aber auf anderem Wege erzielte Verkettung zweier Säureesterreste sei die elektrolytische Darstellung der Succinyldiessigsäure[2]) erwähnt.

b) Friedel-Craftssche Synthese und ähnliche Kondensationen.

(Vgl. II. Bd. S. 642.)

Läßt man Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Säuren einwirken, so erhält man analog der gewöhnlichen Friedel-Craftsschen Synthese aromatische Ketosäuren.

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 \cdot COOH} = \underset{\text{Benzoylbenzoësäure}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH} + HCl.$$

Die praktische Handhabung der in dieser Form unwichtigen Synthese z. B. für die Darstellung der m-Benzoylbenzoesäure[3]) entspricht völlig derjenigen bei der Kohlenwasserstoff- oder Ketonsynthese und ist II. Bd., S. 642, 645 ausführlich behandelt.

In ganz gleicher Weise liefern die Chloride und Esterchloride zweibasischer Säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen aromatische Ketosäuren[4]). Namentlich unter Benutzung von Oxalsäureesterchlorid[5]) (Äthoxalylchlorid) ist diese Methode recht brauchbar.

Zur **Darstellung aromatischer Glyoxylsäuren**[6]) wird zu molekularen Mengen des aromatischen Kohlenwasserstoffs und des Äthoxalylchlorids die anderthalbfache Menge des anzuwendenden Aluminiumchlorids an Nitrobenzol zugesetzt. Dann wird mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und allmählich mit einem Molekül Aluminiumchlorid versetzt. Die Masse wird mit Wasser zersetzt, das Produkt mit angesäuertem Wasser und schließlich mit Sodalösung gewaschen und abdestilliert. Beim Schütteln mit Sodalösung tritt schon partielle Verseifung ein, so daß man aus ihr einen Teil der Säure durch Ansäuern erhält. Der Ester wird mit Alkali verseift, mit Salzsäure (nicht Schwefelsäure!) angesäuert und die Glyoxylsäure durch Ausäthern gewonnen.

Auch die Anhydride zweibasischer Säuren reagieren in analoger Weise bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten.

Zur **Darstellung von Benzophenon-o-carbonsäure** (o-Benzoylbenzoesäure[7]) werden 140 g frisch geschmolzenes Phthalsäureanhydrid unter Erwärmen in 1 kg reinen Benzols gelöst und in die heiße Lösung allmählich 150 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgegossen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt, mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung behandelt. Aus der filtrierten Lösung wird die Säure beim Ansäuern gefällt.

---

[1]) Hell und Rothberg, B. *22*, 48. 60 (1889).

[2]) Willstätter, Pfannenstiel, A. *422*, 1 (1921).

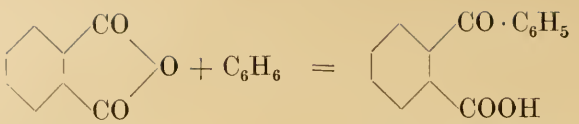
[3]) Senff, A. *220*, 250 (1883).

[4]) Bouveault, Bl. [3], *15*, 1014 (1896); Ador, B. *13*, 320 (1880); Friedel und Crafts, A. ch. [6], *14*, 416 (1888); Pechmann, B. *13*, 1612 (1880); *15*, 889 (1882); Claus, B. *20*, 1375, 1376, 1378 (1887); Burker, A. ch. [6], *26*, 435 (1892); Limpricht, A. *312*, 110 (1900).

[5]) Jacobsen, B. *22*, 1218 (1889); Bouveault, C. r. *122*, 1062, 1207 (1895); Bl. [3], *15*, 1014 (1896); *17*, 363, 366, 940 (1897); vgl. Roser, B. *14*, 940 (1881).

[6]) Bouveault, Bl [3], *17*, 363 (1897).

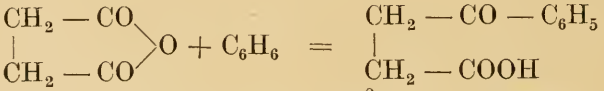
[7]) Pechmann, B. *13*, 1612 (1880); Heller, Z. ang. *19*, 669 (196); s. a. Gabriel, B. *33*, 448 (1900); D. R. P. 193961, C. *1908*, I. 1113; Heller u. Schülke B. *41*, 3627 (1908); Gräbe und Ullmann, A. *291*, 9 (1896).



Phthalsäureanhydrid — o-Benzoylbenzoesäure

Ganz analog[1]) reagiert Phthalsäureanhydrid mit den Homologen des Benzols, mit Halogensubstitutionsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe und mit Phenoläthern. (Über einen andersartigen Verlauf dieser Reaktion siehe unten.)

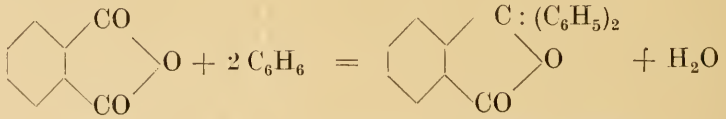
Sehr glatt reagiert ferner Bernsteinsäureanhydrid mit Benzol und dessen Kernhomologen unter Bildung von aromatischen γ-Ketosäuren.



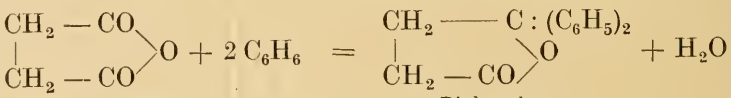
Bernsteinsäureanhydrid — β-Benzoylpropionsäure

Zur **Darstellung von β-Benzoylpropionsäure**[2]) (Phenacylessigsäure) läßt man ein Gemenge von 10 T. Benzol, 1 T. Bernsteinsäureanhydrid und 1,5 T. Aluminiumchlorid 4 Tage in der Kälte stehen, trägt es dann allmählich in viel Wasser ein, schüttelt und setzt von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zu. Die Benzollösung wird nach dem Abscheiden wiederholt mit kleinen Mengen Kalilauge geschüttelt und die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt.

Sowohl mit Phthalsäureanhydrid (s. oben) (oder Phthalylchlorid) als auch mit Bernsteinsäureanhydrid (oder Succinylchlorid) geht die Reaktion unter gewissen Bedingungen weiter, indem jedes Molekül Säureanhydrid mit zwei Molekülen des Kohlenwasserstoffs unter Wasserabspaltung reagiert. Es entstehen Lactone von Oxysäuren der Tri- bez. Diphenylmethanreihe.



Phthalsäureanhydrid — Diphenylphthalid
Lacton der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure



Bernsteinsäureanhydrid — γ-Diphenyl-γ-oxybuttersäurelacton

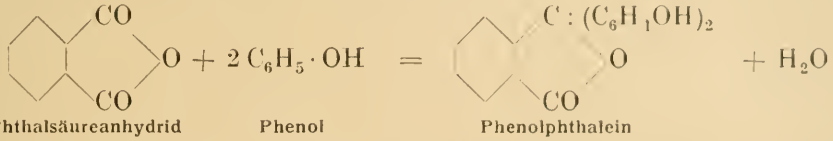
Diphenylphthalid[3]) wird dargestellt, indem man 60—70 g Aluminiumchlorid in ein konstant auf 40° erwärmtes Gemisch von 80 g Phthalylchlorid und 320 g Benzol

[1]) F. Meyer, B. *15*, 636, 639 (1882); Nourrisson, B. *19*, 2103 (1886); Bl. [2], *46*, 204 (1886); Friedel und Crafts, A. ch. [6], *14*, 447, 454 (1888); Grande, G. *20*, 124 (1890); Quenda, G. *20*, 129 (1890); Lagodzinski, B. *28*, 117 (1895); Limpricht, B. *28*, 1134 (1895); A. *299*, 300 (1898); *300*, 228 (1898); *307*, 305 (1899); *309*, 96, 115 (1899); *312*, 100 (1900); *311*, 178 (1900); Rée, A. *233*, 238 (1886); D. R. P. 75288; Frdl. III, 260. [2]) Burker, A. ch. [5], *26*, 435, 449 (1882).

[3]) Friedel und Crafts, A. ch. [6], *1*, 523 (1884); Baeyer, A. *202*, 50 (1880); Berchem, Bl. [2], *42*, 168 (1884); Limpricht, A. *299*, 300 (1898); v. Pechmann, B. *12*, 2126 (1879); *13*, 1612 (1880); Rée, A. *233*, 239 (1886); Le Royer, A. *238*, 356 (1887); Kircher, A. *238*, 338 (1887); Lagodzinski, B. *28*, 1127 (1895); Gräbe und Leonhardt, A. *290*, 217 (1896); Gräbe und Blumenfeld, B. *30*, 1115 (1897); Haller und Umbrove, C. r. *129*, 90 (1899); Severin, C. r. *130*, 723 (1900); Bl. [3], *23*, 686 (1900); Nölting, B. *17*, 387 (1884).

einträgt. Ganz analog entsteht das γ-Diphenyl-γ-oxybuttersäurelacton[1]) beim Eintragen von 60—80 g Aluminiumchlorid in ein Gemisch von 10 g Succinylchlorid und 400 g Benzol bei 20—25°.

Viel leichter als mit Kohlenwasserstoffen reagiert Phthalsäureanhydrid (oder Phthalylchlorid) im letzteren Sinne mit Phenolen. Die so entstehenden Lactone von Oxysäuren der Triphenylmethanreihe werden als Phthaleine bezeichnet.



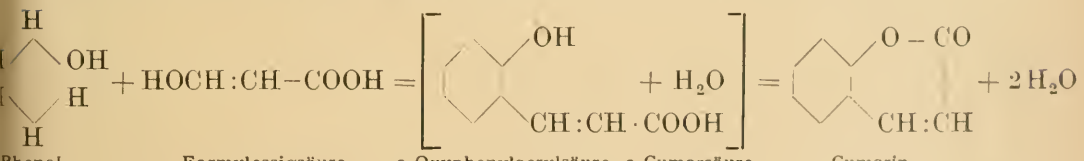
Phthalsäureanhydrid Phenol Phenolphthalein

Die Phthaleine sind die Grundkörper einer wichtigen Reihe von Farbstoffen. Es sind infolgedessen sehr viele Repräsentanten[2]) dieser Körperklasse dargestellt worden, so daß hier nur einige wenige Beispiele gegeben werden können.

Zur **Darstellung von Phenolphthalein**[3]) wird 1 Mol. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol. Phenol und konzentrierter Schwefelsäure oder Zinnchlorid oder Chlorzink erhitzt. **Fluorescein**[4]) entsteht aus 15 g Phthalsäureanhydrid, 22 g Resorcin und 7 g Chlorzink bei 180—210°, **Rhodamin**[5]) aus m-Aminophenol und Phthalsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure usw. Bei mehrwertigen Phenolen kann das Kondensationsmittel zuweilen ganz fortgelassen werden.

c) Pechmannsche Cumarinsynthese.

Zur Darstellung der sogenannten Cumarine, der Lactone von o-Oxyphenylacrylsäuren, führt eine besondere Methode. Wenn man Formylessigsäure (Oxymethylenessigsäure, Malonaldehydsäure) mit Phenolen und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so findet Kondensation so statt, daß das Hydroxyl der Formylessigsäure mit einem Wasserstoff in o-Stellung zum Phenolhydroxyl als Wasser austritt. Es entsteht Cumarin[6]):



Phenol Formylessigsäure o-Oxyphenylacrylsäure, o-Cumarsäure Cumarin

Zur **Ausführung dieser Kondensation** wendet man nicht Formylessigsäure selbst an, sondern Äpfelsäure, die als α-Oxysäure (vgl. S. 647) beim Erhitzen mit Schwefelsäure Formylessigsäure liefert. Ein äquimolekulares Gemisch von Äpfelsäure und dem anzuwendenden Phenol wird mit dem doppelten Gewicht konzentrierter Schwefelsäure rasch bis zum Beginn der Gasentwicklung erhitzt, die man dann von selbst zu Ende gehen läßt. Die erkaltete Masse wird in Eiswasser gegossen[7]). Brauchbar für diese Reaktion scheinen mit Ausnahme des Phloroglucins alle Phenole zu sein, die eine Ortho-

[1]) Anger, A. ch. [6], *22*, 313 (1891); Limpricht, A. *312*, 115 (1900). — Vgl. Georgievics, M. *20*, 450 (1899).

[2]) Literatur sehr umfangreich. S. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II, 2, 155ff. (Leipzig 1903, Veit & Co.)

[3]) v. Baeyer, A. *202*, 68 (1880).

[4]) v. Baeyer, A. *183*, 1 (1876); Anschütz, B. *17*, 1079 (1884) u. a. a. O.

[5]) D. R. P. 44002; Frdl. II, 68.

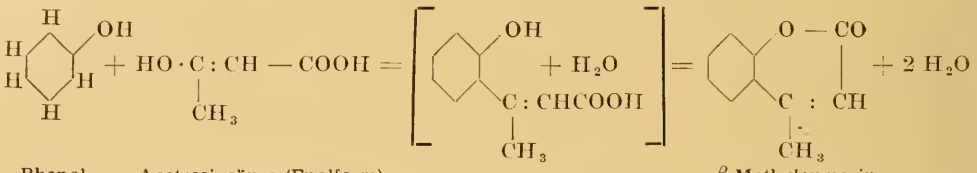
[6]) v. Pechmann, B. *17*, 929 (1884); A. *264*, 284 (1891).

[7]) Clayton, Soc. *93*, 2016; C. *1909*, I, 373.

stellung zur Hydroxylgruppe frei haben; doch reagieren die mehrwertigen Phenole glatter als die einwertigen.

Gewisse Substituenten (NO_2, COOH und $COOC_2H_5$) im Benzolkern können die Cumarinbildung verhindern[1]).

In der Seitenkette alkylierte Cumarine entstehen ganz analog aus Phenolen mit Acetessigester, Monoalkylacetessigester, Benzoylessigester usw. Die β-Ketosäuren reagieren anscheinend als Enole.



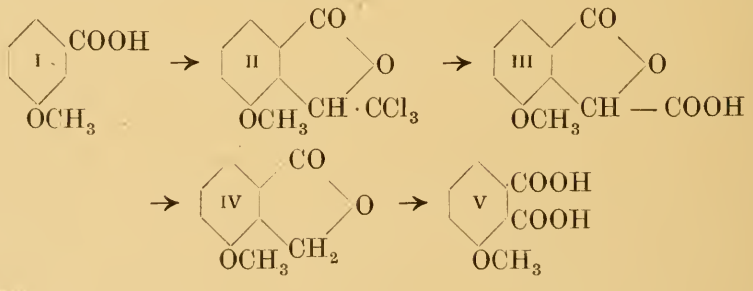
Phenol Acetessigsäure (Enolform) β-Methylcumarin

So erhält man **β-Methylcumarin**[2]) und die analogen Verbindungen, indem man ein äquimolekulares Gemisch von Acetessigester mit dem Phenol in die 4—5fache Menge konzentrierte Schwefelsäure eintropft und die Lösung nach einigen Stunden auf Eis gießt. In gleicher Weise reagieren die monoalkylierten Acetessigester[3]). Über die Verwendbarkeit der Phenole gilt das oben Gesagte, doch reagiert hier auch das Phlorcglucin. Dieses, wie andere mehrwertige Phenole mit mehreren freien Orthostellungen, kann sogar mit mehreren Acetessigestermolekülen derartig reagieren[4]). Gewisse Substituenten im Benzolkern können auch hier die Cumarinkondensation verhindern[5]).

Oxalessigester (S. 702) liefert Cumarincarbonsäuren[6]).

d) Synthese von Phenolpolycarbonsäuren.

Eine indirekte, aber in manchen Fällen sehr brauchbare Methode zur Einführung weiterer Carboxylgruppen in Phenolcarbonsäuren oder deren Ätherester fand Fritsch in der Einwirkung von Chloralhydrat und Schwefelsäure. Die entstehenden chlorhaltigen Kondensationsprodukte (II) werden zu Phthalidcarbonsäuren (III) verseift, diese durch CO_2-Abspaltung in Phthalide (IV) übergeführt und letztere oxydiert[7]).



[1]) v. Pechmann, B. *17*, 932, 1646 (1884).

[2]) v. Pechmann und Duisberg, B. *16*, 2122, 2127 (1883); v. Pechmann, B. *17*, 2187 (1884); *32*, 3681 (1899); *34*, 421, 423 (1901).

[3]) v. Pechmann und Duisberg, B. *16*, 2126 (1883).

[4]) Hantzsch und Zürcher, B. *20*, 1329 (1887).

[5]) Clayton, Soc. *93*, 2016; C. *1909*, I, 373.

[6]) Biginelli, G. *24*, II, 491 (1894); v. Pechmann und Graeger, B. *34*, 378 (1901); v. Pechmann und Krafft, B. *34*, 422 (1901).

[7]) Fritsch, A. *296*, 351 (1897); *301*, 359 (1898); Bargellini, Molina, Atti. [5], *21*, II, 146; C. *1912*, II, 1114; G. *42*, II, 394; C. *1913*, I, 23; Meldrum, Soc. *99*, 1912; C. *1911*, II, 1859; Schleussner, Voswinckel, A. *422*, 111 (1921).

III. Methoden zur Umwandlung von Carbonsäuren in andere Verbindungen. (Eliminierung der Carboxylgruppe.)

A. Umwandlung der Carboxylgruppe in verwandte Gruppen.

1. Säureester und Lactone.

Die Umwandlung der Carboxylgruppe COOH in die Säureestergruppe (Carboxalkylgruppe) COO(Alkyl) *wird kurz als Veresterung der Säure bezeichnet.* (Vgl. II. Bd., S. 477).

Bei weitem die meisten Ester sind sehr beständige Körper, die sich, soweit sie nicht krystallisieren, bequem durch Destillation reinigen lassen. Eine Ausnahme machen gewisse Ketosäureester (s. S. 703, 707 u. 708), Oxysäureester (s. S. 697) und Aminosäureester (s. S. 725).

In den weitaus meisten Fällen werden zur Veresterung von Säuren die beiden niedrigsten Alkohole, Methylalkohol und Äthylalkohol, verwandt. Die Methylester haben vor den Äthylestern den Vorzug, daß sie leichter krystallisieren und höher schmelzen. Hierbei kommt es darauf an, die betreffende Säure möglichst schnell und vollständig zu verestern, während man auf die völlige Ausnutzung der billigen Alkohole keinen Wert legt. Infolgedessen arbeitet man fast stets nach der gleichen Methode, von der man nur dann abgeht, wenn dieselbe versagt oder wenn man ausnahmsweise den Ester eines höheren, wertvolleren Alkohols darstellen will.

Die der Salzbildung im übrigen analoge Esterbildung[1])

$$\underset{\text{Carbonsäure}}{X\cdot COOH} + \underset{\text{Alkohol}}{HOR} = \underset{\text{Ester}}{X\cdot COOR\cdot} + H_2O$$

ist eine umkehrbare Reaktion, d. h. das bei der Bildung entstehende Wasser wirkt wieder verseifend auf den Ester ein, so daß ein Gleichgewichtszustand eintritt und die Veresterung unvollständig bleibt. Um gute Ausbeuten an Ester zu erzielen, setzt man daher bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol meist wasserbindende Mittel zu.

Nur ausnahmsweise genügt zu letzterem Zweck schon ein Überschuß an Alkohol.

Zur **Darstellung von Oxalsäure-dimethylester**[2]) genügt es, wasserfreie Oxalsäure in siedendem Holzgeist aufzulösen (Krystalle beim Abkühlen), und **Oxalsäure-diäthylester wird dargestellt,** indem man in ein auf 100—130° erhitztes Gemisch von Oxalsäure mit $^2/_3$ T. Alkohol nochmals ebensoviel Alkohol als Dampf einleitet. Dann wird destilliert. Sp. 185°.

Auch die aromatischen Aminosäuren lassen sich durch einfaches Kochen ihrer Chlorhydrate mit Alkohol verestern[3]).

Ganz besonders leicht tritt bei den γ- und δ-Oxysäuren die der Esterbildung vollkommen analoge **Bildung der Lactone** ein (vgl. den Abschnitt „Lactone". Die Leichtigkeit der Lactonbildung hängt von der Konstitution[4]) der Säure ab. Meist bildet sich das Lacton aber schon beim Abscheiden der Oxysäure in wäßriger Lösung, namentlich beim Erwärmen.

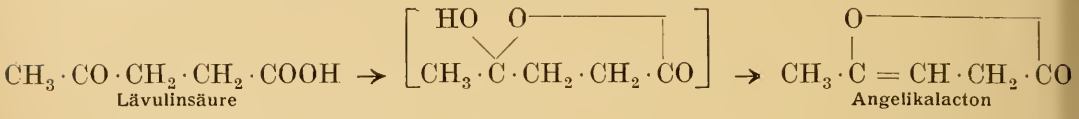
[1]) Theorie der Esterbildung: van't Hoff, B. *10*, 669 (1877); Thomsen, B. *10*, 1023 (1877); Urech, B. *17*, 2177 (1884); *19*, 1700 (1886); Berthelot, Bl. *31*, 311 (1879); Markownikoff, B. *6*, 1177 (1873); Sapper, A. *211*, 208 (1882) u. a. a. O.; vgl. Preiswerk, H. c. A. *2*, 647; C. *1920*, I, 493. [2]) Erlenmeyer, J. (*1874*), 572.

[3]) Salkowski, B. *28*, 1922 (1895). [4]) Hjelt, B. *24*, 1237 (1891).

Außerdem entstehen die Lactone aus den $\beta\gamma$- oder $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren[1]) beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure oder 50%iger Schwefelsäure oder auch bei der Destillation (vgl. S. 648).

γ-Lactone entstehen auch aus den γ-Halogenfettsäuren beim Erhitzen mit Alkali oder durch Destillation.

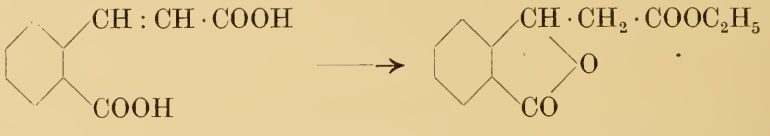
In ähnlicher Weise liefern γ-Ketosäuren beim Erhitzen unter Wasserabspaltung ungesättigte γ-Lactone (vgl. S. 649).



Über Bildungsweisen von β-Lactonen siehe „Lactone“ S. 479 f.

Völlig analog hinsichtlich der Lactonbildung verhalten sich die den γ- und δ-Oxysäuren bzw. $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren entsprechend konstituierten o-Oxyphenylessigsäuren, o-Oxyphenylpropionsäuren und o-Oxy- und o-Carboxyzimtsäuren (vgl. S. 685 u. 721).

So läßt sich Zimt-o-carbonsäure[2]) überhaupt nicht unverändert verestern, sondern liefert selbst in der Kälte Ester des Benzhydrylessigcarbonsäurelactons



γ-Lactoncarbonsäuren spalten bei der Destillation CO_2 ab und liefern ebenfalls Lactone (eventuell neben ungesättigten Säuren [vgl. S. 687]).

In den meisten Fällen setzt man wasserentziehende Mittel zu, als welche fast ausschließlich Chlorwasserstoff und Schwefelsäure benutzt werden.

Auch Katalysatoren bewirken die Esterbildung aus Säuren und Alkohol. So lassen sich die Fettsäuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, leicht und glatt mit den verschiedensten Alkoholen verestern, wenn man ein Gemisch von Säure- und Alkoholdampf bei 280—300° über Titandioxyd leitet[3]).

Methoden der Veresterung.

1. Hat der entstehende Ester einen niedrigen Siedepunkt, so ist es zweckmäßig, ihn gleich bei seiner Entstehung kontinuierlich abzudestillieren.

---

[1]) Fittig, B. *16*, 373 (1883); Erdmann, A. *227*, 247, 261 Fußnote (1885); Hjelt, B. *29*, 1857 (1896).

[2]) Roth, B. *47*, 1597 (1914).

[3]) Sabatier, Mailhe, C. r. *152*, 494; C. *1911*, I, 1196.

Zur **Darstellung von Essigester** siehe Bd. II, Seite 484.

2. Bei den höheren Säuren, bei denen dies Verfahren wegen des hohen Siedepunktes des Esters nicht zweckmäßig ist, verfuhr man früher so, daß man die Säure in überschüssigem Alkohol löste, mit Chlorwasserstoffgas sättigte, nach 24stündigem Stehen noch kurze Zeit erhitzte und nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols den Ester durch Zusatz von Wasser abschied.

Neuere Arbeiten[1]) haben jedoch gelehrt, daß man fast stets mit viel geringeren Mengen des wasserentziehenden Mittels auskommen und das unbequeme und zeitraubende Sättigen mit Salzsäuregas vermeiden kann. Dies Verfahren, nach dem jetzt fast ausschließlich gearbeitet wird, ist schon früher (Bd. II, S. 484) ausführlich beschrieben worden. Namentlich bei Benutzung von Schwefelsäure ist dies Verfahren für präparative Zwecke außerordentlich bequem und liefert vorzügliche Ausbeuten.

Die Veresterungsgeschwindigkeit wird schon durch geringe Spuren von Wasser in dem verwendeten Alkohol merklich herabgedrückt[2]).

Häufig ist es praktisch, die fein gepulverte Säure in 5—10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure zu lösen und so lange zu erwärmen, bis beim Erkalten keine Säure mehr auskrystallisiert. Diese Lösung wird mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Methylalkohol vermischt und nach vollendeter Reaktion mit gepulverter krystallisierter Soda neutralisiert. Der Ester wird dann mit Äther oder Chloroform aufgenommen[3]).

Sehr wirksam als wasserentziehendes Mittel bei der Veresterung ist wasserfreies Chlorcalcium bei Gegenwart geringer Mengen von Mineralsäure[4]). Man kann auch in ein Gemisch des Kalksalzes der Säure mit Alkohol Salzsäuregas einleiten.

In manchen Fällen benutzt man auch jetzt noch die Sättigung mit Salzsäuregas, weil man hier in der Kälte arbeiten kann, so bei zersetzlichen Säuren, die das Kochen bei Gegenwart der Mineralsäure nicht vertragen.

Darstellung von Acetondicarbonsäureester[5]). In 100 g (roher) Säure (s. S. 747) und 150 ccm absoluten Alkohols leitet man einen kräftigen Strom Salzsäuregas ein, bis eben eine Kohlensäureentwicklung beginnt. Dann leitet man unter dauernder Kühlung langsam bis zur Sättigung weiter ein. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte gießt man in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Das abgeschiedene Öl und die eingeengten Ätherextrakte werden mehrmals mit kleinen Mengen Sodalösung geschüttelt (bis letztere sich beim Ansäuern trübt), mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Sp_{12} 138°. Ausbeute 60—70 g.

Auch zur Veresterung von aliphatischen Aminosäuren scheint das Sättigen mit Salzsäuregas den Vorzug vor dem anderen Verfahren zu verdienen.

Glykokollesterchlorhydrat[6]) **erhält man** durch Sättigen des Gemisches von Glykokollchlorhydrat und absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff, 4stündiges Kochen am Rückflußkühler. Nach 12 Stunden wird das Chlorhydrat abgesaugt und die Mutter-

[1]) E. Fischer und Speier. B. *28*, 1150, 3252 (1895).

[2]) Gyr, B. *41*, 4308 (1908). **Wasserfreien Methylalkohol** erhält man, indem man den durch Kalk und Pottasche in gewohnter Weise entwässerten Alkohol mehrfach über Calciumspäne destilliert. Gyr, B. *41*, 4322 (1908).

[3]) H. Meyer, M. *24*, 840 (1903); *25*, 1201 (1904).

[4]) D. R. P. 232818; C. *1911*, I, 1090.

[5]) v. Pechmann, A. *261*, 155 (1891); Jerdan, Soc. *75*, 809 (1899).

[6]) Curtius und Goebel, J. pr. [2], *37*, 159 (1887).

lauge noch eingeengt. Der **freie Glykokollester**[1]) wird nach der in Band II, S. 486 angegebenen Vorschrift erhalten.

Bei manchen Aminosäuren gelingt die Veresterung gut, wenn man die Formylverbindungen der freien Aminosäuren mit 10%iger alkoholischer Salzsäure kocht[2]).

3. Will man Phenolester von Säuren darstellen, so benutzt man Phosphoroxychlorid als wasserentziehendes Mittel, oder meist besser eine der weiter unten beschriebenen Methoden.

Salicylsäure-phenylester[3]) **entsteht** beim Erhitzen von Salicylsäure und Phenol (oder besser der Natriumsalze beider) mit Phosphoroxychlorid auf 120—135°. Analog wird Weinsäurediphenylester[4]) dargestellt.

4. Obwohl die Esterifizierungsgeschwindigkeit verschiedener Säuren verschieden ist (vgl. S. 645), versagt die Methode der Esterdarstellung aus den freien Säuren nur selten. Dies ist der Fall, wenn die Carbonsäure oder der Alkohol selbst von der Salzsäure oder Schwefelsäure sehr leicht verändert wird (z. B. bei der Veresterung mit tertiären Alkoholen, s. S. 730), namentlich aber bei Säuren, in denen das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom nicht direkt mit Wasserstoff verbunden ist[5]) (sogenannte tertiären Säuren) und auch bei aromatischen Carbonsäuren, bei denen beide Orthostellungen zur Carboxylgruppe besetzt sind[6]). Alles Nähere hierüber ist schon früher (S. 649) mitgeteilt worden. In diesen Fällen wird der Ester oft durch Umsetzung der Silbersalze mit Jodmethyl oder Jodäthyl oder der Säurechloride mit den Alkoholen erhalten (s. unten). Die Darstellung von Methylestern aus dem Silbersalz ist in neuerer Zeit durch die Verwendung des Dimethylsulfats fast völlig verdrängt worden (s. unten).

So wird **Chinasäureäthylester**[7]) durch ½stündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl oder Oxalsäure-allylester[8]) aus oxalsaurem Silber, Allyljodid und Äther gewonnen. Die Jodverbindungen sind für diese Umsetzung am besten geeignet und reagieren auch in Fällen, in denen Chlorverbindungen versagen[9]).

Essigsäure-glykolester (Glykolacetat) wird erhalten, wenn man 60 g Äthylenbromid und 60 g Kaliumacetat unter Zusatz von 20 g Eisessig 2 Stunden lebhaft sieden läßt, abdestilliert und das Destillat nochmals mit 60 g Äthylenbromid und 80 g Kaliumacetat 3 Stunden kocht. Sp. 186°. Ausbeute ca. 70 g. Die Verwendung der Kaliumsalze empfiehlt sich besonders zur Umsetzung von Chlor- und Bromalkylen.

5. Außerordentlich bequem gestaltet sich die Darstellung von Methylestern aus dem Alkalisalz der betreffenden Säure mit Hilfe des käuflichen Dimethylsulfats[10]), doch soll nicht ver-

---

[1]) E. Fischer, B. *34*, 436 (1901); Curtius, J. pr. [2], *37*, 150 (1888).

[2]) E. Fischer, Scheibler, Groh, B. *43*, 2027 (1910).

[3]) Nencki, J. pr. [2], *25*, 282 (1882); D. R. P. 38973; Frdl. I, 237; Seifert, J. pr. [2], *31*, 467 (1885); s. a. D. R. P. 69289; Frdl. III, 836; D. R. P. 96105; Frdl. V, 749.

[4]) Kreis, D. R. P. 101860; Frdl. V, 927; s. a. Weiß, B. *26*, 1699 (1893); D. R. P. 55027; Frdl. II, 529.

[5]) Preiswerk, H. c. A. *2*, 647; C. *1920*, I, 493; Gyr, B. *41*, 4308 (1908).

[6]) Literatur s. S. 649, Fußnote 3. Siehe auch Graebe, B. *33*, 2026 (1900).

[7]) Hesse, A. *110*, 340 (1859).

[8]) Hofmann und Cahours, A. *102*, 294 (1857).

[9]) Meyer und Jugilewitsch, B. *30*, 780 (1897).

[10]) Werner und Seybold, B. *37*, 3658 (1904); v. Liebig, B. *37*, 4036 (1904); H. Meyer, B. *37*, 4144 (1904); Gräbe, A. *340*, 244 (1905).

säumt werden, auf die große Giftigkeit dieses Körpers hinzuweisen[1]). Natürlich wird auch diese Methode im allgemeinen nur dann angewendet, wenn die gewöhnliche Veresterungsmethode versagt.

Veresterung mit Dimethylsulfat. 5 g Säure (z. B. 2,4,6-Tribrombenzoesäure, die sich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern läßt, oder Stearinsäure, Essigsäure usw. usw.) werde in einem kleinen Überschuß Normallauge gelöst und nach Zusatz von 2 Mol. Dimethylsulfat $\frac{1}{2}$ Stunde kräftig geschüttelt. Dann wird ebensolange auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten alkalisch gemacht und der Ester abfiltriert oder mit Dampf abdestilliert. Bessere Ausbeuten erhält man meist, wenn man das trockene Kaliumsalz der Säure mit $1^2/_3$ Molekülen Dimethylsulfat im Destillierkölbchen allmählich erhitzt, bis kein Ester mehr überdestilliert. So erhält man aus 5 g Kaliumbenzoat und 5 ccm Dimethylsulfat bei 160—210° 4,2 g Benzoesäureester.

In manchen Fällen, bei denen die Methylierung in wässeriger Lösung versagt, scheint das Erhitzen der trockenen Kaliumsalze mit Dimethylsulfat zum Ziel zu führen[2]).

Etwa vorhandene Hydroxyl- oder Aminogruppen können durch Dimethylsulfat gleichzeitig methyliert werden.

6. Wenn alle anderen Mittel versagen, kann man den Methylester einer Säure manchmal mit Hilfe des (sehr giftigen) **Diazomethans** erhalten[3]).

Über **Darstellung von Diazomethan** s. II. Bd., S. 626.

Die fein pulverisierte trockene Säure wird in trockenem Äther suspendiert und so lange mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt, als noch Stickstoffentwicklung auftritt. Man kann auch in anderen Lösungsmitteln arbeiten.

7. Die Darstellung von Estern aus dem Säurechlorid und dem Alkohol oder dessen Natriumverbindung eignet sich, abgesehen von den Fällen, in denen die gewöhnliche Veresterung versagt, besonders zur Gewinnung von Phenolestern. Es ist nicht nötig, das Säurechlorid in reinem Zustande zu isolieren, vielmehr gilt das schon bei der Amiddarstellung (S. 636 ff.) Gesagte (vgl. auch S. 642).

Zur **Darstellung von Terephthalsäure-dimethylester**[4]) erwärmt man die rohe Säure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid bis zur Verflüssigung und kocht mit überschüssigem Methylalkohol 1 Stunde am Rückflußkühler. Der Ester krystallisiert beim Erkalten aus. Ausbeute 90%.

An Stelle der freien Säuren kann man bei diesem Verfahren auch deren Alkalisalze benutzen[5]). Phenolester können ganz analog erhalten werden[6]). Bei niedrigeren aliphatischen Säuren kann an Stelle des Phosphorpentachlorids Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid benutzt werden[7]).

8. Sehr bequem, namentlich zur schnellen Herstellung kleiner Estermengen, ist das als Schotten-Baumannsche Methode bekannte Acylierungsverfahren und seine Abarten, bei denen man in der Regel das reine Säurechlorid gebraucht. Da letzteres meist im Überschuß verwendet und infolgedessen nicht ausgenutzt wird, benutzt man diese Methoden hauptsächlich dann, wenn die Säure relativ wertlos und die Ausnutzung des zu veresternden Alkohols die Hauptsache ist, d. h. hauptsächlich

---

[1]) Chem. Industrie, *23*, 559 (1900).

[2]) Späth, Röder, M. *43*, 95; C. *1923*, I. 682.

[3]) v. Pechmann, B. *31*, 501 (1898); Herzig und Wenzel, M. *22*, 229 (1901); D. R. P. 92789; Frdl. IV, 1247; D. R. P. 95644; C. *98*, I, 812.

[4]) Baeyer, A. *245*, 140 (1888).

[5]) S. z. B. Laar, J. pr. [2], *20*, 268 (1879).

[6]) S. z. B. D. R. P. 38973; Frdl. I, 237.

[7]) D. R. P. 70483 und 71446; Frdl. III, 855, 856.

zur Herstellung der verschiedensten Essigsäure- und Benzoesäureester (Acetylierung und Benzoylierung von Alkoholen).

a) Aus aromatischen Säurechloriden und Alkoholen oder Phenolen kann man die Ester meist am bequemstem bei Gegenwart von überschüssiger Lauge in wäßriger Lösung in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen darstellen (Schotten-Baumannsche Methode[1]).

Benzoesäure-phenylester wird erhalten, wenn man 0,5 g Phenol in 5 ccm Wasser löst, 0,5 ccm Benzoylchlorid zufügt und mit 10—20%iger Natronlauge unter gelindem Erwärmen schüttelt. Mit Alkoholen geht die Veresterung ganz ohne Erwärmen vonstatten. Die Reaktion der Flüssigkeit soll immer alkalisch bleiben. Gewöhnlich wendet man für jede Hydroxylgruppe ca. 7 Mol. NaOH und 5 Mol. Benzoylchlorid an. Ausbeuten gut, manchmal quantitativ, auf die angewandte Alkohol- oder Phenolmenge berechnet[2]).

b) Für die Verarbeitung von Alkoholen und Phenolen, die gegen Alkali empfindlich sind, sowie zuweilen zur partiellen Veresterung mehrwertiger Phenole empfiehlt sich die Einhornsche Modifikation[3]) unter Anwendung von Pyridin, die auch die Benutzung aliphatischer Säurechloride erlaubt.

Die Alkohole oder Phenole werden in 5—10 T. Pyridin gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Säurechlorid allmählich zugetropft. Nach 6—8 Stunden wird unter Kühlung in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich der Ester abscheidet. Essigsäureester kann man nach dieser Methode sogar in saurer Lösung, nämlich in pyridinhaltigem Eisessig mit Acetylchlorid darstellen.

9. Es ist nicht einmal immer nötig, das Säurechlorid darzustellen, vielmehr reagiert häufig die freie Säure bei Gegenwart von Phosgen im gleichen Sinne. Auf diese Weise lassen sich Ameisensäure-, Propionsäure-, Valeriansäureester u. a. darstellen.

So wurde **Ameisensäure-eugenolester**[4]) erhalten, indem 3 g Eugenol in 30 g Pyridin gelöst, mit 6 g krystallisierter Ameisensäure versetzt und in die gekühlte Flüssigkeit 5 g Phosgen eingeleitet wurden.

10. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit kann man nach der Claisenschen Methode[5]) arbeiten, wenn man indifferente Lösungsmittel anwendet und die entstehende Salzsäure mit calcinierter Soda oder mit trockner Pottasche bindet.

Benzoesäure-phenylester entsteht, wenn man 19 g Phenol in Benzol löst und mit 42 g feingepulverter Pottasche und 28 g Benzoylchlorid versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Ausbeute 31 g.

11. Mit **Acetylchlorid** arbeitet man auch häufig ohne Zusatz eines salzsäurebindenden Mittels, indem man den Alkohol oder das Phenol direkt mit dem Säurechlorid in der Kälte oder in der Hitze mit oder ohne indifferente Verdünnungsmittel umsetzt und das überschüssige Chlorid durch Abdampfen oder durch vorsichtiges Zerstören mit Wasser entfernt[6]).

---

[1]) Schotten und Baumann, B. *17*, 2545 (1884); *19*, 3219 (1886); v. Pechmann, B. *25*, 1045 (1892); Skraup, M. *10*, 390 (1891). Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 3. Aufl. (1916), S. 546.

[2]) Ist der entstehende Benzoesäureester selbst noch saurer Natur, so daß er sich durch Alkali nicht von der stets nebenbei entstehenden Benzoesäure trennen läßt, so gelingt diese Trennung oft durch Äther oder Petroläther, in denen Benzoesäure leicht löslich ist. [3]) Einhorn, A. *301*, 95 (1898).

[4]) Einhorn, A. *301*, 95 (1898). [5]) Claisen, B. *27*, 3182 (1894).

[6]) S. z. B. D. R. P. 103857; Frdl. V, 745; Bischoff, B. *24*, 2007 (1891); Aschan, A. *271*, 281 (1892). Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 2. Aufl. (1909). S. 499ff.

12. Mercaptane und ihre Natriumverbindungen liefern mit Säurechloriden ganz analog Ester der Thiolsäuren. (Siehe unter Sulfhydrilgruppe.)

13. Auch aus Säureanhydriden und Alkoholen kann man bequem Ester darstellen.

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + ROH = CH_3 \cdot COOR + CH_3 \cdot COOH.$$

Da aber hierbei immer nur die Hälfte der Säure ausgenutzt wird, benutzt man diese Methode fast ausschließlich zur Darstellung von Estern der billigen Essigsäure mit relativ wertvollen Alkoholen (Acetylierung).

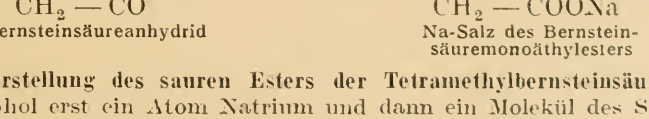
Acetylierung nach Liebermann. Gewöhnlich wird der zu veresternde Alkohol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat (oder Chlorzink oder konzentrierter Schwefelsäure[1]) längere Zeit unter Rückfluß gekocht. Dann wird entweder in einer offenen Schale das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbad verdunstet oder die ganze Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisiert, wobei sich die Acetylverbindung abscheidet. Zuweilen muß man zur Acetylierung auch unter Druck über den Siedepunkt des Essigsäureanhydrids erhitzen, während andererseits manche Alkohole, namentlich bei Zusatz von Chlorzink oder Schwefelsäure, schon in der Kälte acetyliert werden. Durch Verdünnen des Anhydrids mit Eisessig und Anwendung niedriger Temperaturen kann man auch partielle Acetylierungen[2]) ausführen.

Die quantitative Acetylierung von Alkoholen und Phenolen gelingt vorzüglich mit einem Gemisch von 120 g Essigsäureanhydrid und 880 g Pyridin, das haltbar ist[3]).

Sehr gut gelingt die Acylierung von Phenolen mit der berechneten Menge des Säureanhydrids in einem trockenen indifferenten Lösungsmittel[4]).

Ameisensäureester[5]) kann man mit Hilfe des gemischten Ameisensäure-Essigsäureanhydrids darstellen.

Wichtig ist es, daß man aus den Anhydriden zweibasischer Säuren durch Einwirkung eines Moleküls des betreffenden Natriumalkoholats bequem zu den Monoestern (Estersäuren) zweibasischer Säuren[6]) gelangt, daß sich also auf diesem Wege die partielle Veresterung zweibasischer Säuren bequem ausführen läßt.



Bernsteinsäureanhydrid — Na-Salz des Bernsteinsäuremonoäthylesters

Zur **Darstellung des sauren Esters der Tetramethylbernsteinsäure**[7]) löst man in Methylalkohol erst ein Atom Natrium und dann ein Molekül des Säureanhydrids, dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand (Na-Salz) in Wasser und säuert an.

Unsymmetrisch gebaute zweibasische Säuren liefern zwei verschiedene Monoester. Bei dem eben erwähnten Verfahren entstehen diese beiden isomeren Monoester gleichzeitig[8]), hauptsächlich wird aber das stärker

---

[1]) Liebermann und Hörmann, B. *11*, 1619 (1878); Franchimont, C. r. *89*, 711 (1879); Erwig und Königs, B. *22*, 1457 (1889); D. R. P. 103581; Frdl. V, 879; Skraup, M. *19*, 458 (1898). Näheres s. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 3. Aufl. (1916), S. 526. [2]) D. R. P. 103857; Frdl. V. 745.

[3]) Verley und Bölsing, B. *34*, 3354 (1901).

[4]) Kaufmann, B. *42*, 3480 (1909). [5]) Béhal, A. ch. [7], *20*, 419 (1900).

[6]) Brühl, B. *26*, 284, 1097 (1893); Blaise und Koehler, C. r. *148*, 489 (1909).

[7]) Auwers, A. *292*, 178 (1896).

[8]) Wegscheider und Hecht, M. *24*, 413 (1903).

saure Carboxyl verestert, es entsteht also derjenige Monoester, der bei der halbseitigen Verseifung des neutralen Esters (s. S. 653) nicht erhältlich ist, so daß sich diese beiden Methoden ergänzen[1]).

Daß man Säureester auch aus Säurenitrilen erhalten kann, ist bereits (S. 660) erwähnt worden.

Die Ester tertiärer Alkohole lassen sich nach den gewöhnlichen Methoden nur schwierig gewinnen, weil diese Alkohole sehr leicht unter Wasserabspaltung in Olefine übergehen. Dieser Übelstand läßt sich durch folgende Methode vermeiden, die natürlich auch für andere Alkohole und Phenole verwendbar ist. Aus dem zu veresternden Alkohol $R \cdot OH$ entsteht mit Methyl- (oder Äthyl-)magnesiumchlorid (s. S. 675) leicht die entsprechende Verbindung ROMgCl, und diese liefert mit dem Anhydrid oder Chlorid der Carbonsäure den gewünschten Ester.

$$\text{I.}\quad ROH + C_2H_5MgCl = ROMgCl + C_2H_6$$

$$\text{IIa.}\quad ROMgCl + \underset{\text{Propionylchlorid}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl} = \underset{\text{Propionsäureester}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOR} + MgCl_2$$

$$\text{IIb.}\quad ROMgCl + (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOR + CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOMgCl$$

Zur **Darstellung von Essigsäureisobutylester**[2]) werden 8,2 g Magnesium in 200 ccm Äther und 37 g Bromäthyl gelöst (vgl. S. 675) und unter Kühlung langsam mit 25 g Isobutylalkohol versetzt. Dann wird 30 Minuten zum gelinden Sieden erwärmt, wiederum unter Eiskühlung eine ätherische Lösung von 35 g Essigsäureanhydrid zugegeben und noch einige Minuten erhitzt. Nach 12 Stunden wird auf Eis gegossen, schwach angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherextrakte werden mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. In der Technik[3]) verwendet man Chlormethyl, Chloräthyl oder Benzylchlorid an Stelle des Bromäthyls und arbeitet in Autoklaven.

Die Ester der tertiären Alkohole kann man auch aus den entsprechenden Olefinen (vgl. oben) durch direkte Addition der Fettsäuren bei Gegenwart von Chlorzink erhalten[4]).

Orthoester. Die Ester der Carbonsäuren mit den hypothetischen Orthoaldehyden[5]) entstehen aus den Aldehyden mit dem Anhydrid oder Chlorid der Säure. Die Alkylester der Orthosäuren lassen sich recht glatt aus den Chlorhydraten der Iminoäther (s. S. 740) mit Alkohol, also auch aus den Nitrilen, mit Alkohol und Salzsäuregas darstellen[6]).

$$\underset{\text{Acetiminoätherchlorhydrat}}{CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup NH, HCl \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}} + 2\,C_2H_5OH = \underset{\text{Orthoessigsäureester}}{CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_3} + NH_3HCl$$

Noch bequemer entstehen sie aus Magnesiumhalogenalkylen mit Orthokohlensäureester (vgl. S. 678).

Zur **Darstellung von Orthobenzoesäureester**[7]) $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_3$ wird Brombenzol in üblicher Weise (s. S. 675) im Wasserstoffstrom in Phenylmagnesiumbromid übergeführt und mit einer ätherischen Lösung von Orthokohlensäureester versetzt. Nach

[1]) Anschütz, A. *354*, 130 (1907); Brühl, B. *26*, 284, 1097 (1893); s. a. Kahn, B. *35*, 3857 (1902); *36*, 2535 (1903).

[2]) Houben, B. *39*, 1738 (1906); Henry, Bull. Acad. Roy. Belg. *1907*, 285; Ref. C. *1907*, II, 584. [3]) D. R. P. 162863. Frdl. VIII, 1263.

[4]) Kondakow, J. pr. [2], *48*, 477 (1893).

[5]) Geuther, A. *106*, 249 (1858); Perkin, A. *146*, 371 (1868); Geuther und Rübencamp, A. *225*, 281 (1884).

[6]) Reitter und Hess, B. *40*, 3020, 3358 (1907).

[7]) Tschitschibabin, B. *38*, 561 (1905).

Beendigung der Reaktion wird ¼ Stunde erwärmt und sehr vorsichtig mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Das Produkt wird rektifiziert.

Orthoameisensäureester[1]) wird am besten aus Chloroform, Orthokohlensäureester[2]) aus Chlorpikrin mit Natriumäthylat dargestellt.

2. Säureanhydride.

Säureanhydride entstehen, namentlich in den höheren Reihen, am bequemsten aus den Säuren durch Wasserabspaltung.

1. Diese Wasserabspaltung geht mit sehr verschiedener Leichtigkeit vor sich. Besonders leicht bilden die zweibasischen Säuren cyclische Anhydride. Hier geht die Wasserabspaltung manchmal schon durch einfaches Erhitzen vor sich, doch gibt es in der aliphatischen Reihe Anhydride nur von denjenigen zweibasischen Säuren, deren beide Carboxylgruppen durch mindestens zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, in der aromatischen Reihe nur von denjenigen, deren beide Carboxylgruppen in Orthostellung zueinander stehen. Von den Dialkylmalonsäuren lassen sich zwar auf indirektem Wege cyclische Anhydride darstellen, dieselben sind aber sehr unbeständig und zerfallen beim Erhitzen in Ketene und CO_2 (s. S. 744). Auch die Malonsäure selbst liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd gewissermaßen ein Anhydrid, das sogenannte Kohlensuboxyd C_3O_2[3])

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} - 2\,H_2O \quad = \quad C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup C = O \\ \diagdown\!\!\diagdown C = O\end{matrix}$$

Durch einfaches Erhitzen oder Destillation erhält man die Anhydride derjenigen zweibasischen Säuren, deren Carboxylgruppen durch zwei oder drei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, also der Bernsteinsäuren und der Glutarsäuren, und zwar erstere leichter als letztere (vgl. S. 651). Bei den in je zwei stereoisomeren Formen existierenden ungesättigten Dicarbonsäuren vom Typus der Malein- und Fumarsäure bilden nur die Cis-Formen (maleinoiden Formen) ein Anhydrid, während die Trans-Formen (fumaroiden Formen) beim Erhitzen in das gleiche Anhydrid der Cis-Form übergehen.

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{matrix}CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH\end{matrix}} = \underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{\begin{matrix}CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO\end{matrix}\!\!>O} + H_2O$$

$$\underset{\text{Maleïnsäure}}{\begin{matrix}CH - COOH \\ \| \\ CH - COOH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Maleïnsäureanhydrid}}{\begin{matrix}CH - CO \\ \| \\ CH - CO\end{matrix}\!\!>O} \longleftarrow \underset{\text{Fumarsäure}}{\begin{matrix}CH - COOH \\ \| \\ HOOC - CH\end{matrix}}$$

Die einbasischen Säuren und die zweibasischen Säuren, deren Carboxylgruppen weiter voneinander entfernt stehen, können oft durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln anhydrisiert werden. Die Konfigurations- und Substitutionsverhältnisse der Säuren sind nicht ohne Einfluß auf die Anhydridbildung, sowie auf die Beständigkeit der Anhydride, wie sich z. B. bei den Glutaconsäuren[4]) gezeigt hat.

---

[1]) Williamson, A. *92*, 346 (1854). [2]) Röse, A. *205*, 248 (188).
[3]) Diels, B. *41*, 85, 3430, 4461 (1908). [4]) Feist, A. *370*, 41—92; C. *1910*, I, 254.

Die am häufigsten gebrauchten Anhydrisierungsmittel sind Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid[1]), mit denen man entweder kocht oder im Einschlußrohr auf etwa 150° erhitzt. Gebraucht wird dies Verfahren hauptsächlich für die Anhydride höherer Fettsäuren und zweibasischer Säuren. Man wendet einen großen Überschuß des wasserentziehenden Mittels an, den man, gleichzeitig mit der gebildeten Essigsäure, abdestilliert.

$$2\,C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH + (CH_3\cdot CO)_2O = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO)_2O + 2\,CH_3\cdot COOH.$$

Zur **Darstellung von Zimtsäureanhydrid**[2]) erhitzt man 50 g Zimtsäure mit 200 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang zum Sieden, destilliert bis 146° ab und versetzt den Rückstand mit Äther, wodurch man das Anhydrid krystallinisch erhält.

Das ziemlich häufig gebrauchte **Benzoesäureanhydrid**[3]) stellt man am besten dar, indem man 48,8 Benzoesäure und 41 g reines Essigsäureanhydrid in 200 ccm trocknem Benzol 6 Stunden unter Rückfluß kocht und dann mit einem Fraktionieraufsatz destilliert. Bei 347—348° geht reines Benzoesäureanhydrid von F. 42° über.

Die Anhydride der **Fettsäuren**[4]) erhält man bequem, wenn man die betreffende Säure im Ölbad bei 120—125° tropfenweise mit nahezu der doppelten theoretischen Menge Acetylchlorid versetzt, allmählich bis 180° erhitzt und dann im Vakuum fraktioniert.

Gemischte Säureanhydride[5]) erhält man nach dieser Methode zuweilen, wenn man nur 2—3 Teile Essigsäureanhydrid verwendet und nicht allzu lange kocht. Sie lassen sich nur selten rein darstellen, weshalb ihre Existenz lange bezweifelt worden ist[6]).

2. Allgemein anwendbar ist die Darstellung der Säureanhydride durch Einwirkung der Säurechloride auf Salze der gleichen Carbonsäure. Diese Reaktin geht meist schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen vor sich.

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3COCl} + \underset{\text{Essigsaures Natron}}{CH_3COONa} = \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3} + NaCl.$$

Darstellung von Essigsäureanhydrid. Zu 7 Teilen wasserfreiem gepulvertem Natriumacetat läßt man unter Kühlung 5 Teile Acetylchlorid tropfen, erwärmt dann gelinde und destilliert schließlich das Anhydrid ab. Kp. 136,5°.

3. In den meisten Fällen ist es gar nicht nötig, das Säurechlorid zu isolieren, sondern man braucht nur das Salz der Säure mit einer entsprechenden Menge Phosphoroxychlorid[7]), Phosgen[8]), Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure[9]) oder auch mit Schwefeldioxyd und Chlor[10]) umzusetzen, wobei intermediär das Säurechlorid entsteht, das bei anderen Mengenverhältnissen das Endprodukt bildet (s. S. 735), doch werden diese Verfahren im allgemeinen nur in der Technik benutzt.

$$4\,CH_3\cdot COONa + POCl_3 = 2\,(CH_3\cdot CO)_2O + NaPO_3 + 3\,NaCl.$$

[1]) Anschütz, B. *10*, 1881 (1877); A. *226*, 1 (1884).
[2]) Autenrieth, B. *34*, 186 (1901).
[3]) Kaufmann, Luterbacher, B. *42*, 3483; C. *1909*. II, 1645.
[4]) Fournier, Bl. [4], *5*, 920; C. *1909*, II, 1633.
[5]) Tassinari, B. *11*, 2031 (1878); Autenrieth, B. *20*, 3187 (1887); *34*, 168 (1901). [6]) Henle, A. *348*, 19 (1906).
[7]) D. R. P. 163103 und 171787; Frdl. VIII, 67 u. 68.
[8]) D. R. P. 29669; Frdl. I, 574; s. a. Hentschel, B. *17*, 1285 (1884).
[9]) D. R. P. 63593 u. 161882; Frdl. III, 8 u. VIII, 66.
[10]) D. R. P. 210805; C. *1909*, II, 79.

Auch durch Erwärmen der Säurechloride mit den freien Säuren kann man Säureanhydride darstellen[1]).

4. Manche Säurechloride liefern bei der Einwirkung tertiärer Basen, wie Pyridin oder Chinolin, in guter Ausbeute die Anhydride[2]).

Zur **Darstellung von Isobuttersäureanhydrid** werden 12 g Isobutyrylchlorid in Äther langsam mit 9 g Pyridin versetzt. Die Lösung wird so oft filtriert, bis sie klar bleibt und nacheinander mit schwefelsaurem Wasser, sehr dünner Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird rektifiziert. Kp. 178—179°. Ausbeute 6 g.

3. Säurehaloide.

Die Säurechloride werden ihrer großen Reaktionsfähigkeit wegen meist als Zwischenprodukte zu sofortiger Weiterverarbeitung dargestellt, so zur Gewinnung von Estern, Amiden usw. Es ist daher in sehr vielen Fällen (vgl. S. 636, 727, 735 und a. a. O.) nicht nötig, das Chlorid in reinem Zustande zu isolieren.

Ganz allgemein anwendbar zur Darstellung von Säurechloriden und daher eine der wichtigsten präparativen Methoden ist die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Carbonsäuren.

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 \cdot COOH} + PCl_5 = \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot COCl} + POCl_3 + HCl.$$

Das Wichtigste über die **Ausführung dieser Reaktion** ist bereits früher (S. 636) gesagt worden. Zur **Darstellung von reinem Benzoylchlorid** mischt man in einem Kolben 50 g trockner Benzoesäure mit 90 g fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid, wobei von selbst Reaktion eintritt. Die verflüssigte Masse wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und das Benzoylchlorid (Sp. 200°) durch sorgfältige fraktionierte Destillation vom Phosphoroxychlorid (Sp. 110°) getrennt. Ausbeute 90%.

Im allgemeinen genügt es vollkommen, die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids durch einen trocknen Kohlensäurestrom bei 110—120°[3]) oder durch Erhitzen in einem Vakuum[4]) von ca. 15 mm bis gegen 50° zu entfernen. Der Rückstand, der annähernd reines Säurechlorid darstellt, kann ohne weiteres verarbeitet werden. Verträgt das Säurechlorid kein Erhitzen so setzt man dem Rohgemisch so lange trocknen Petroläther[5]) zu, bis die entstandene Trübung sich nicht mehr vermehrt, schüttelt kräftig durch und läßt stehen. Das annähernd reine Säurechlorid setzt sich als untere Schicht ab. In vielen Fällen verzichtet man auch ganz auf die Abtrennung des Phosphoroxychlorids (s. z. B. S. 727), oder man wendet an Stelle des Pentachlorids besser Thionylchlorid oder auch Phosphortrichlorid (s. unten) an.

An Stelle der freien Säuren kann man zur Umsetzung mit Phosphorpentachlorid auch die Anhydride oder auch die Salze benutzen, die sich manchmal bequemer in trocknem Zustand erhalten lassen. Zur Darstellung von Oxalylchlorid[6]) benutzt man sogar am besten den Ester. Zur Mäßigung der Reaktion kann man trockne, indifferente Lösungsmittel[7]) wie Benzol

---

[1]) Linnemann, A. *161*, 179 (1872); Anschütz, A. *226*, 1 (1884); Kannonikow und Saytzew, A. *185*, 192 (1877).

[2]) Wedekind, B. *34*, 2070 (1901); D. R. P. 117267; Frdl. VI, 146.

[3]) Gräbe und Bungener, B. *12*, 1079 (1879).

[4]) Krafft und Bürger, B. *17*, 1378 (1884).

[5]) Wallach, B. *8*, 300 (1875).

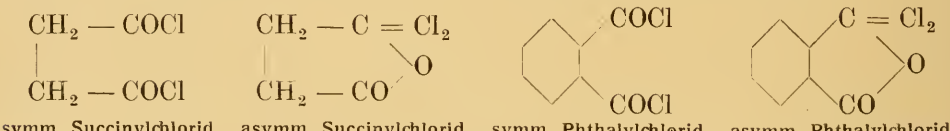
[6]) Fauconnier, C. r. *114*, 123 (1892).

[7]) Gräbe, A. *291*, 10 (1896).

zusetzen. Bei manchen Säuren, die schwierig mit Phosphorpentachlorid reagieren, wirkt Phosphoroxychlorid[1]) als Lösungsmittel befördernd.

Mit Hilfe von Phosphorpentachlorid kann man fast alle Carbonsäuren in Chloride überführen. Abgesehen von einigen zweibasischen Säuren mit vier- bis fünfgliedriger Kette (Hemipinsäure[2]), Butantetracarbonsäure[3]) u. a.), die Anhydride liefern, scheinen nur gewisse Pyridincarbonsäuren und Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, die in 4-Stellung zum Carboxyl ein negatives Radikal (COOH, CO, OH, C_6H_5 usw.) enthalten, nicht zur Chloridbildung befähigt zu sein[4]). Außerdem ist zu beachten, daß auch alkoholische Hydroxylgruppen sowie Keto- und Aldehydogruppen mit Phosphorpentachlorid reagieren. Auch freie Aminogruppen sind empfindlich gegen Phosphorchlorid. Phenolische Hydroxylgruppen werden durch das vorhandene Phosphoroxychlorid zu $-OPOCl_2$ verestert. Nur in den o-Oxysäuren, in denen beide Orthostellungen zur Hydroxylgruppe substituiert sind, bleibt diese intakt[5]).

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Chloride der zweibasischen Säuren, wie Succinylchlorid, Phthalylchlorid usw. nach zwei isomeren Formeln zu reagieren vermögen.



symm. Succinylchlorid asymm. Succinylchlorid symm. Phthalylchlorid asymm. Phthalylchlorid

Zur Überführung der niedrigeren aliphatischen Säuren in ihre Chloride kann man zweckmäßig Phosphortrichlorid anwenden, das vor dem Pentachlorid, abgesehen von der vollständigeren Ausnutzung des Chlors, den Vorteil hat, daß es als Nebenprodukt anstatt des unbequemen Phosphoroxychlorids die unflüchtige phosphorige Säure liefert, von der man das Säurechlorid abdestilliert.

$$3\,CH_3 \cdot COOH + 2\,PCl_3 = 3\,CH_3 \cdot COCl + P_2O_3 + 3\,HCl.$$

Zur **Darstellung von Acetylchlorid** mischt man unter Kühlung 100 g Eisessig mit 80 g Phosphortrichlorid und erwärmt dann bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf 40—50° und destilliert schließlich auf dem Wasserbade ab. Sp. 55°. (Ausbeute 80—90 g.)

Sehr vorteilhaft läßt sich in sehr vielen Fällen das Phosphorpentachlorid durch Thionylchlorid[6]) ersetzen, dessen Anwendungsart und dessen Vorteile schon früher (S. 636) beschrieben worden sind. Wichtig ist namentlich, daß es Aldehydo-, Keto- und Estergruppen intakt läßt. Bei α-Ketosäuren ist es nicht anwendbar, indem es mit aliphatischen Körpern dieser Art überhaupt nicht reagiert, während aromatische α-Ketosäuren das Chlorid

[1]) v. Pechmann, A. *264*, 282 (1891); Pschorr, B. *31*, 1295 (1898); V. Meyer, B. *27*, 3154 (1894); Hilsebein, J. pr. [2], *32*, 132 (1885).

[2]) Prinz, J. pr. [2], *24*, 371 (1881).

[3]) Auwers und Jakob, B. *27*, 1125 (1894).

[4]) H. Meyer M. *22*, 109 (1901); Riedel, A. *361*, 96 (1908); Hinrichsen, A. *336*, 195 (1904); siehe jedoch Rupe, A. *369*, 340 (1909).

[5]) Anschütz, A. *228*, 308 (1885); *239*, 314, 333 (1887); *346*, 286ff. (1906); B. *30*, 221 (1897).

[6]) H. Meyer, M. *22*, 109, 415 (1901); s. a. Herre, B. *28*, 594 (1895); Darstellung des Thionylchlorids s. Michaelis, A. *274*, 185 (1893).

der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säure liefert (Benzoylameisensäure gibt z. B. Benzoylchlorid). Unsicher sind die Resultate bei Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.

Auch Phosphoroxychlorid[1]) läßt sich zur Darstellung von Säurechloriden benutzen, wenn man es auf die Natriumsalze der Carbonsäuren einwirken läßt.

$$2\,CH_3\cdot COONa + POCl_3 = 2\,CH_3\cdot COCl + NaPO_3 + NaCl.$$

Es ist unter Umständen wichtig für Säuren, die gegen die anderen Phosphorchloride empfindlich sind. So wird das Chlorid der Atropasäure[2]) am besten aus dem Natriumsalz und Phosphoroxychlorid in Benzol erhalten.

Im Laboratorium wird Phosphoroxychlorid[3]) sowie andere Chloride, wie Phosgen[4]), Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure[5]), wenig angewandt, wohl aber in der Technik. Auch ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Chlor[6]) läßt sich verwenden. Mit einem Überschuß des Natriumsalzes bilden die primär entstehenden Säurechloride sogleich Anhydride (vgl. S. 732).

Säurebromide entstehen völlig analog aus den Carbonsäuren oder ihren Salzen mit Phosphorbromid oder bequemer mit amorphem Phosphor und Brom[7]).

Säurejodide lassen sich nicht aus den Säuren, wohl aber aus den Anhydriden oder Salzen mit Jodphosphor oder aus den Säurechloriden mit Jodcalcium darstellen[8]).

Säurefluoride entstehen aus den Chloriden mit Zink- oder Silberfluorid[9]).

4. Säureamide.

Die allgemeinste Darstellungsweise der Säureamide aus dem Säurechlorid und Ammoniak ist schon früher (S. 636) erwähnt worden. Dort ist auch schon gesagt worden, daß man für diesen Zweck meist auf die Reindarstellung des Chlorids verzichten kann (s. S. 733).

Praktisch im Gebrauch ist das Verfahren hauptsächlich für höhere Fettsäuren[10]) und für aromatische[11]) Säuren.

Zur Darstellung von Isovalerianamid werden 30 g Isovaleriansäure mit 18 g Phosphortrichlorid ¼ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen mit Eis wird die obere Säurechloridschicht von der zähen phosphorigen Säure abgegossen und in 220 g wäßriges 28%iges Ammoniak eingetropft. Das Amid scheidet sich krystallinisch ab. (Ausbeute 60%; in den niedrigeren Reihen meist schlechter, in den höheren besser.)

Wendet man Phosphorpentachlorid an, so entfernt man entweder die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids (s. S. 733) oder man muß sehr viel

---

[1]) Gerhardt und Chiozza, C. r. *36*, 655 (1853); s. a. Geuther, A. *123*, 114 (1862); Rügheimer und Hofmann, B. *17*, 739 (1884).
[2]) Rupe, A. *369*, 331; C. *1909*, II, 2153.
[3]) D. R. P. 163103 und 171787; Frdl. VIII, 67 und 68.
[4]) D. R. P. 29669; Frdl. I, 574.
[5]) D. R. P. 63593 und 161882; Frdl. III, 8 und VIII, 66.
[6]) D. R. P. 210805; C. *1909*, II, 79. [7]) Gal, A. *129*, 53 (1864).
[8]) Guthrie, A. *103*, 335 (1857); s. a. Spindler, A. *231*, 272 (1885).
[9]) Borodine, A. *126*, 60 (1863); Guénez, Bl. [3]. *5*, 886 (1891).
[10]) Aschan, B. *31*, 2344 (1898); Krafft und Stauffer, B. *15*, 1728 (1882).
[11]) Liebig und Wöhler, A. *3*, 268 (1832); Lehmann, H. *17*, 404; C. *93*, I, 23.

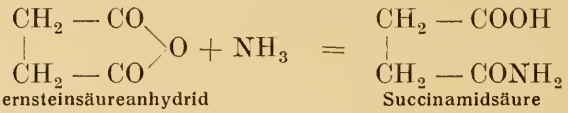
größere Ammoniakmengen[1]) anwenden. (1 Mol. $POCl_3$ verbraucht 6 Mol. NH_3.)

Benzamid stellt man dar durch Verreiben von 10 T. gepulvertem Ammoniumcarbonat mit 5 T. Benzoylchlorid und Erwärmen bis zum Verschwinden des Chlorids (Geruch!). Die Ammoniumsalze werden durch kaltes Wasser extrahiert und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Seltener werden an Stelle der Säurechloride die Anhydride verwandt. Empfehlenswert ist dies bei den niedrigen aliphatischen Säuren, doch wird hier meist eine andere Methode benutzt (s. unten).

Zur **Darstellung von Zimtsäureamid**[2]) kocht man 50 g Zimtsäure mit 200 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden, destilliert bis 146° ab und gießt den Rückstand in starkes wäßriges Ammoniak.

Aus den Anhydriden zweibasischer Säuren erhält man durch Einwirkung von einem Molekül Ammoniak zunächst Amidsäuren (Monamide zweibasischer Säuren):



Bernsteinsäureanhydrid — Succinamidsäure

Ist die zweibasische Säure unsymmetrisch gebaut, so geht der Stickstoffrest an das Carbonyl der schwächer sauren Carboxylgruppe[3]) (vgl. S. 653 und 729).

Läßt man an Stelle des Ammoniaks ein primäres oder sekundäres Amin auf ein Säurechlorid oder Anhydrid einwirken, so erhält man substituierte Säureamide (Anilide usw.). Diese Umsetzung kann man in ätherischer oder benzolischer Lösung ausführen, wenn auf gute Ausnutzung des Säurechlorids Wert gelegt wird. Man muß bei Anwendung der Säurechloride zur Bindung der entstehenden Salzsäure einen genügenden Überschuß des Amins anwenden. Doch kann man auch das Chlorhydrat des Amins in Benzol suspendieren und mit etwas mehr als der berechneten Menge des Säurechlorids am Rückflußkühler kochen, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat[4]). Sehr gut lassen sich Amine acylieren, wenn man sie in einem indifferenten Lösungsmittel (Äther, Benzol, Toluol u. a.) mit der berechneten Menge Säureanhydrid versetzt. Die Reaktion verläuft gewöhnlich unter Selbsterwärmung quantitativ und ist mit Essigsäure-, Benzoesäure- und Phthalsäureanhydrid erprobt worden[5]). Aus den Anhydriden zweibasischer Säuren kann man mit einem Molekül Amin in sehr bequemer Weise zu den Monamiden (Anilsäuren usw.) gelangen (vgl. S. 650). Kommt es mehr auf die Ausnutzung der Aminoverbindung an, so arbeitet man in wäßriger Lösung oder Suspension bei Gegenwart von Alkali (Schotten-Baumannsche Methode), wenn die Säure aromatisch, oder in Pyridin (Einhornsche Methode), namentlich wenn die Säure aliphatisch ist oder die Anwendung von freiem Alkali aus anderen Gründen nicht ratsam erscheint.

In bezug auf die **praktische Ausführung** deckt sich das Verfahren völlig mit der analogen Esterdarstellung, die früher (S. 727) beschrieben worden ist.

---

[1]) Gräbe und Rateanu, A. *279*, 263 (1894); Aschan, B. *31*, 2344 (1989).
[2]) Authenriet, B. *34*, 186 (191). [3]) Anschütz, A. *354*, 121 (1907).
[4]) Franzen, B. *42*, 2465; C. *1909*, II, 593.
[5]) Kaufmann, B. *42*, 3480; C. *1909*, II, 1642.

Enthält ein Säurechlorid (oder -ester) noch andere aliphatisch gebundene Halogenatome, so reagieren diese im allgemeinen in der Kälte noch nicht mit dem Amin[1]).

Will man in die Amidogruppe eines Säureamids noch einen zweiten Säurerest einführen (Diacylamide[2])), so muß man meist bei höherer Temperatur arbeiten.

Aus Säureestern[3]) kann man mit Ammoniak ebenfalls die Säureamide und bei zweibasischen Säuren auch Monamidester (Amidsäureester[4])) darstellen. Am empfehlenswertesten ist das Stehenlassen des Esters mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak, das bessere Ausbeuten liefert als die Verwendung von Hitze oder von alkoholischem Ammoniak[5]). Die Methylester reagieren leichter als die Äthylester. Wenige Ester reagieren nicht mit Ammoniak. So ist Diäthylmalonsäureester resistent gegen Ammoniak, während Dimethylmalonsäureester glatt ein Amid liefert. Die Theorie von E. Fischer und Dilthey[6]) hat sich als nicht zutreffend erwiesen. Manche Ester, wie β-Oxy-α-naphthoesäuremethylester und β-Methylcinchoninsäuremethylester reagieren in der Kälte nicht, während sie in der Hitze weitergehend zerfallen.

Die Amide der niedrigeren aliphatischen Säuren stellt man meist aus den trocknen Ammoniaksalzen durch Destillation oder besser durch Erhitzen unter Druck dar.

Acetamid bereitet man, indem man 75 g Eisessig bei 40—50° mit ca. 80—90 g pulverisiertem Ammoniumcarbonat möglichst genau neutralisiert und die Masse 5 Stunden im Einschlußrohr auf 230° erhitzt. Das Produkt wird durch Destillation[7]) gereinigt. Sp. 223°. Ausbeute ca. 40 g. Die höheren Amide scheiden sich krystallinisch ab und können einfacher durch Abfiltrieren und Krystallisation gereinigt werden.

An Stelle des Ammoniumsalzes der Säure kann man manchmal auch das Natriumsalz verwenden, indem man es mit Salmiak erhitzt[8]). Auch beim Erhitzen von Säuren mit Rhodanammonium erhält man Amide namentlich aliphatischer Säuren[9]) (vgl. S. 739).

Verwendet man anstatt das Ammoniaks primäre oder sekundäre Amine, so erhält man substituierte Säureamide[10]).

Zur **Darstellung von Acetanilid** kocht man 20 g Anilin mit 30 g Eisessig 10 Stunden am Rückflußkühler und gießt dann in Wasser.

Daß bei der Verseifung der Nitrile zu Carbonsäuren als Zwischenprodukt das Säureamid entsteht, ist schon früher (S. 657) besprochen worden. Abgesehen von den besonders schwer verseifbaren Nitrilen (vgl. S. 659) lassen sich die Amide nach dieser Methode am besten erhalten, wenn man die

[1]) Beckurts und Otto, B. *9*, 1592 (1876).

[2]) Hentschel, B. *23*, 2394 (1890).

[3]) Hofmann, B. *15*, 978 (1882); Bonz, Ph. Ch. *2*, 865 (1888); E. Fischer und Dilthey, B. *35*, 844 (1902); Bannow, B. *35*, 856 (1902); H. Meyer, M. *27*, 31 (1906).

[4]) Weddige, J. pr. [2], *10*, 196 (1874); *12*, 434 (1875).

[5]) Hans Meyer, M. *27*, 31; C. *1906*, I, 1235.

[6]) E. Fischer und Dilthey, B. *35*, 844; C. *1902*, I, 745.

[7]) S. Francois, J. Pharm. Chim. [6], *23*, 230; Ref. C. *1906*, I, 1089.

[8]) Keller, J. pr. [2], *31*, 363 (1885); Petersen, A. *107*, 331 (1858); Verley, Bl. [3], *9*, 690 (1893).

[9]) Letts, B. *5*, 669 (1872); Kekulé, B. *6*, 112 (1873); Hemilian, A. *176*, 7 (1875); Schulze, J. pr. [2], *27*, 514 (1883).

[10]) Vgl. Dunlap, Am. Soc. *24*, 758; Ref. C. *1902*, II, 791.

Nitrile in kalter konzentrierter Schwefelsäure oder in kalter konzentrierter Salzsäure, eventuell unter Zusatz von Eisessig löst[1]). Beim vorsichtigen Verdünnen unter Kühlung, am besten Auftropfen auf Eis, scheidet sich das Amid in der Regel krystallinisch ab. Auch Erhitzen mit Wasser auf 180° führt zum Ziel[2]). Manche Nitrile, z. B. Benzonitril, gehen auch mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd bei ca. 40° sehr glatt in die Amide über[3]). Der Verlauf dieser Methode ist aber in außerordentlich hohem Grade von der Konstitution[4]) des Nitrils abhängig. Natürlich gelangt man in gleicher Weise von cyansubstituierten Carbonsäuren (Nitrilsäuren) zu Amidsäuren[5]). Von großer präparativer Bedeutung ist die ganze Methode nicht.

Alkylsubstituierte Säureamide lassen sich auch dadurch darstellen, daß man in die NH_2-Gruppe eines einfachen Säureamids nachträglich eine Alkylgruppe einführt[6]).

Die Bildung von Säureamiden bei Kohlenstoffsynthesen ist an anderer Stelle (S. 679—680 u. 669) erwähnt worden. Hier möge noch daran erinnert werden, daß auch die sogenannte Beckmannsche Umlagerung[7]) von Ketoximen zu substituierten Amiden führt. Dieselbe verläuft meist sehr glatt bei niedriger Temperatur, wenn man das Ketoxim in Benzollösung mit Phosphorpentachlorid (oder einigen anderen Agenzien) behandelt, ist aber als Darstellungsweise für Amide ohne Wichtigkeit.

Imide zweibasischer Säuren entstehen aus dem sauren Ammoniumsalz bez. Monamid beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln oder aus dem Amid, und daher auch aus dem neutralen Ammoniumsalz der Säure durch Er-Erhitzen[8]), oder aus dem Säureanhydrid bzw. -chlorid mit Ammoniak[9]). Von den aromatischen Dicarbonsäuren liefern nur die orthoständigen Imide. Über die Bildung der substituierten Imide (Anile usw.) vgl. S. 651. Die NH-Gruppe der Imide läßt sich leicht alkylieren.

5. Säurenitrile.

Die bei weitem wichtigsten Darstellungsmethoden für Säurenitrile werden als Einführung der Cyangruppe in einem anderen Abschnitt dieses Werkes behandelt. (Vgl. S. 655 und unter Cyangruppe.)

Hier möge nur kurz die Umwandlung der Carboxylgruppe in die Cyangruppe erwähnt werden. Diese geschieht meist so, daß man durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln dem Ammoniumsalz der Säure zwei oder dem Säureamid ein Molekül Wasser entzieht.

$$CH_3 \cdot COOH,\ NH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow CH_3 \cdot CN.$$

In den meisten Fällen ist es praktischer, zunächst das Säureamid zu

[1]) Pinner und Fuchs, B. *10*, 1061 (1877); Colson, Bl. [3], *17*, 57 (1897); C. r. *121*, 1155 (1895); Henle und Schupp, B. *38*, 1369 (1905); Maxwell, B. *12*, 1764 (1879). [2]) Engler, A. *149*, 305 (1869).

[3]) Radziszewski, B. *18*, 355 (1885).

[4]) Deinert, J. pr. [2], *52*, 431 (1895). [5]) Anschütz, A. *354*, 123 (1907).

[6]) Tafel und Enoch, B. *23*, 103 (1890); Blacher, B. *28*, 432 (1895).

[7]) Beckmann, B. *19*, 989 (1886); *20*, 2580 (1887); *27*, 300 (1894); *37*, 4136 (1904). [8]) Fehling, A. *49*, 196 (1844); Laurent, A. *41*, 110 (1842).

[9]) Kuhara, Am. *3*, 29 (1881).

isolieren (s. S. 737) und dies mit Phosphorpentoxyd[1]), Phosphorpentachlorid[2]) Chlorzink, Thionylchlorid[3]) usw. zu erhitzen.

Zur **Darstellung von Acetonitril** mischt man 10 g trocknes Acetamid mit 15 g Phosphorsäureanhydrid, erhitzt zunächst einige Minuten vorsichtig und destilliert dann das Nitril über. Sp. 82°. Ausbeute ca. 5 g.

Am schnellsten gelangt man von einer Säure zu ihrem Nitril, indem man die Säure selbst mit Rhodankalium oder besser mit Rhodanblei destilliert[4]). Die Ausbeuten sind nur bei aromatischen Säuren befriedigend. Bei den Fettsäuren entsteht ein Gemisch von Nitril und Amid (vgl. S. 737). Auch beim Erhitzen der Säuren mit „Phospham" $(PN_2H)_n$ entstehen Nitrile[5]).

$$2\,CH_3 \cdot COOH + PN_2H \quad = \quad 2\,CH_3 \cdot CN + H_3PO_4.$$

Aromatische Nitrile erhält man auch aus den Estern, wenn man ihre Dämpfe mit Ammoniakgas gemischt bei 450—470° über Thoriumoxyd leitet[6]).

6. Andere stickstoffhaltige Derivate der Säuren.

a) Hydrazide. Die Darstellung der Säurehydrazide geschieht völlig analog derjenigen der Amide, nämlich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ester oder Chloride oder auch auf die Amide der Säuren[7]).

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl} + \underset{\text{Hydrazin}}{H_2N \cdot NH_2} \quad = \quad \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2} + HCl.$$

Zur **Darstellung von Benzhydrazid**[8]) tröpfelt man unter Erwärmen 1 Mol. Benzoesäureäthylester in 1½ Mol. Hydrazinhydrat und kocht einige Stunden.

Bei Gegenwart von überschüssigem Ester oder Chlorid entsteht das symmetrische Diacidylhydrazin. Bei Einwirkung von substituierten Hydrazinen, z. B. Phenylhydrazin, auf die Ester, Amide oder Chloride entstehen substituierte Hydrazide[9]), indem zunächst die intakte NH_2-Gruppe des Hydrazins reagiert.

Die Hydrazide der kohlenstoffärmeren Säuren entstehen auch aus den Hydrazinsalzen durch Erhitzen[10]).

b) Azide (vgl. S. 750) entstehen aus den Hydraziden bei der Einwirkung von salpetriger Säure[11]).

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2} + HNO_2 \quad = \quad \underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot N\left\langle\begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}\right.} + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Dumas, A. *64*, 332 (1847); Krafft und Stauffer, B. *15*, 1728 (1882); Buckton und Hofmann, A. *100*, 130 (1856). [2]) Wallach, A. *184*, 21 (1877).

[3]) Michaelis und Siebert, A. *274*, 312 (1893).

[4]) Letts, B. *5*, 669 (1872); Mehlis, A. *185*, 367 (1877); Kekulé, B. *6*, 110 (1873); Krüss, B. *17*, 1767 (1884). [5]) Vidal, D. R. P. 101391, Frdl. V, 35.

[6]) Mailhe, C. r. *166*, 36; C. *1918*, I, 1152; Bl. [4], *23*, 232; C. *1918*, II, 701.

[7]) Curtius, B. *23*, 3023 (1890); *26*, 403 (1893); J. pr. [2], *50*, 275 (1894); *51*, 180, 185 (1895); *64*, 401, 419 (1901); Pellizzari, G. *24*, II, 225 (1894); Rnd. [5], *8*, I, 327; Ref. C. *1899*, I, 1240; Struve, J. pr. [2], *50*, 295 (1894).

[8]) Struve, J. pr. [2], *50*, 295 (1894).

[9]) E. Fischer, A. *190*, 125 (1877); Just, B. *19*, 1201 (1886); De Vries, B. *27*, 1521 (1894); v. Pechmann, B. *27*, 322, 1695, 2121 (1894); *29*, 2167 (1896). Weitere Literatur über Hydrazide und Phenylhydrazide siehe: Meyer und Jacobson, Organ. Chemie, Bd. II, 1, S. 314, 315 und 563. [10]) Curtius u. Franzen, B. *35*, 3239 (1902).

[11]) Curtius, B. *23*, 3023 (1890); J. pr. [2], *64*, 408, 415, 430 (1901).

Benzazid (Benzoylazimid) entsteht, wenn man eine gekühlte Lösung von Benzhydrazid und der äquimolekularen Menge Natriumnitrit mit Essigsäure versetzt. Das Azid wird in Äther aufgenommen.

c) **Thioamide**[1]) werden meist durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Nitrile erhalten.

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5CN} + H_2S = \underset{\text{Thiobenzamid}}{C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2}.$$

Zur **Darstellung von Thiobenzamid**[2]) wird eine Mischung von 20 g Benzonitril, 60 ccm alkoholischem Ammoniak und 60 ccm Alkohol mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter Druck 1 Stunde im Wasserbad erhitzt. Dann wird der Alkohol verjagt.

Außerdem werden Thioamide aus den gewöhnlichen Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelphosphor erhalten. Diese Reaktion verläuft besonders glatt bei den substituierten Säureamiden:

$$\underset{\text{Benzanilid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NHC_6H_5} + P_2S_5 \rightarrow \underset{\text{Thiobenzanilid}}{C_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_6H_5}.$$

Zur **Darstellung von Thiobenzanilid**[3]) erwärmt man 1 T. Benzanilid vorsichtig mit ½ T. Phosphorpentasulfid, extrahiert die Masse mit warmem Alkohol, macht die Lösung mit Natronlauge alkalisch, gießt in Wasser und fällt mit Salzsäure.

Recht glatt liefern alkylierte Amidine (s. unten) beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr[4]) und einige Amine (Benzylamin, Benzylanilin usw.) bein Erhitzen mit Schwefel[5]) auf ca. 200° Thioamide.

d) Imidoäther[6]) entstehen in Form ihrer Chlorhydrate durch Addition von Alkoholen und Chlorwasserstoff an Nitrile unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Als Zwischenprodukte entstehen unbeständige Verbindungen. die um ein Molekül HCl reicher sind.

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3-C\equiv N} + C_2H_5OH + 2\,HCl = \left[CH_3-C\begin{matrix}NH_2,\,HCl\\OC_2H_5\\Cl\end{matrix}\right] = \underset{\text{Acetimido-äthyläther-chlorhydrat}}{CH_3-C\begin{matrix}NH,\,HCl\\OC_2H_5\end{matrix}} + HCl$$

Darstellung von Acetimido-äthyläther. Eine äquimolekulare Mischung von Acetonitril und absolutem Alkohol, die mit ⅓ Volumen Äther verdünnt ist, wird bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann läßt man einige Tage kalt stehen. Der freie Imidoäther[7]), der aus dem Chlorhydrat mit Natronlauge oder starker Pottaschelösung abgeschieden und durch Ausäthern isoliert wird, ist beständig gegen Wasser.

Aromatische Nitrile, welche in o-Stellung zum Cyan ein kohlenstoffhaltiges Radikal enthalten, geben keine Imidoäther[8]).

e) Amidine entstehen ganz allgemein aus den Imidoäthern (oder ihren Chlorhydraten) beim Stehen mit Ammoniak (oder Aminbasen[9])) in alkoholischer Lösung.

[1]) Bernthsen, A. *192*, 46 (1878); Hofmann, B. *11*, 340 (1878); Hantzsch, A. *250*, 264 (1889); Kurnakow, J. pr. [2]. *51*, 246 (1895); Gabriel und Heymann, B. *23*, 158 (1890); Michael und Palmer, Am. *6*, 257 (1884).

[2]) Gabriel und Heymann, B. *23*, 158 (1890).

[3]) Bernthsen, A. *192*, 46 (1878). [4]) Bernthsen, A. *192*, 31 (1878).

[5]) Wallach, A. *259*, 304 (1890).

[6]) Pinner, B. *16*, 353, 1654 (1883); *17*, 184, 2002 (1884); *21*, 2650 (1888); *23*, 2917 (1890); s. a. d. Monographie: Pinner, Die Imidoäther (1892) sowie Eitner und Wetz, B. *26*, 2840 (1893). [7]) Bushong, Am. *18*, 490; Red. C. *1896*, II, 243.

[8]) Pinner, B. *23*, 2917 (1890).

[9]) Pinner, B. *11*, 6 (1878); *16*, 357, 1647 (1883); *17*, 179 (1884); Luckenbach, B. *17*, 1423 (1884); Eitner und Wetz, B. *26*, 2840 (1893).

$$CH_3 \cdot C(=NH)(OC_2H_5) + NH_3 = CH_3 \cdot C(=NH)(NH_2) + C_2H_5OH.$$

Acetimidoäther — Acetamidin

Zur **Darstellung von Benzamidin** trägt man salzsauren Benziminoäther in schwaches alkoholisches Ammoniak ein und schüttelt bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Dann wird wieder starkes alkoholisches Ammoniak und dann wieder Benziminoätherchlorhydrat zugefügt, bis im ganzen gleiche Moleküle verbraucht sind. Nach 2—3tägigem Stehen bei 30—35° filtriert man und verdunstet das Filtrat. Aus dem Rückstand (Benzamidinchlorhydrat) erhält man das freie Amidin mit Natronlauge und Äther.

Weniger wichtig sind folgende Bildungsweisen: aus den Säureamiden durch Erhitzen im Salzsäurestrom[1]), aus den Thioamiden und Imidchloriden mit Ammoniak (und Quecksilberchlorid[2])) und aus den Nitrilen beim Erhitzen mit Salmiak oder den Chlorhydraten von Aminbasen auf 200°[3]).

f) Hydrazidine (Amidrazone) sind den Amidinen völlig analog und entstehen dementsprechend aus Imidoäthern mit Hydrazin[4]).

$$C_6H_5 \cdot C(=NH)(OC_2H_5) + H_2N \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot C(=NH)(NH \cdot NH_2) + C_2H_5OH$$

Benzimidoäther — Benzhydrazidin

g) Hydroxamsäuren[5]) werden meist aus den Säureestern durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat dargestellt.

$$C_6H_5 \cdot C(=O)(OC_2H_5) + H_2NOH = C_6H_5 \cdot C(=O)(NHOH) + C_2H_5OH$$

Benzoesäureester — Benzhydroxamsäure

Benzhydroxamsäure[6]) **wird dargestellt,** indem man eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat mit 1 Mol. Natriumäthylat versetzt, filtriert und das Filtrat erst mit 1 Mol. Benzoesäureäthylester und dann mit 1 Mol. Natriumäthylat versetzt. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Ester α,β-ungesättigter Säuren reagieren meist mit 3 Mol. Hydroxylamin unter Bildung von β-Hydroxylaminohydroxamoximhydraten[7]).

2. Auch die Säurechloride[8]) und Säureamide[9]) liefern mit Hydroxylamin Hydroxamsäuren. Erstere Reaktion ist namentlich zur Darstellung von aromatischen, letztere von aliphatischen Hydroxamsäuren brauchbar. Aus den Säurechloriden und -anhydriden entstehen mit Hydroxylamin auch Acidylhydroxamsäuren (O, N-Diacidylhydroxylamine), die mit Alkali leicht zu Hydroxamsäuren verseift werden[10]).

---

[1]) Strecker, A. *103*, 328 (1857); Wallach, B. *15*, 208 (1882).

[2]) Bernthsen, A. *184*, 321, 340 (1876).

[3]) Bernthsen, A. *184*, 321 (1876); *192*, 1 (1878); s. a. Gerhardt, A. *108*, 219 (1858). [4]) Pinner, B. *27*, 991 (1894).

[5]) Hantzsch, B. *27*, 799 (1894); Schröter, B. *31*, 2190 (1898); Nef, A. *298*, 212 (1897); Jones, Am. *20*, 27 (1898); Lossen, A. *281*, 169 (1894).

[6]) Jeanrenaud, B. *22*, 1272 (1889).

[7]) Posner, B. *40*, 218 (1907); s. a. Harries, B. *37*, 252 (1904).

[8]) Lossen, A. *161*, 347 (1872).

[9]) Hoffmann, B. *22*, 2856 (1889); Francesconi und Bastianini, G. *34*, I, 428 (1904).

[10]) Miolati, B. *25*, 699 (1892); Hantzsch, B. *25*, 703 (1892); Crismer, Bl. [3], *3*, 114 (1890); B. *25*, 1244 (1892).

3. Außerdem entstehen Hydroxamsäuren noch aus Aldoximen[1]) oder primären Aminen $RCH_2 \cdot NH_2$[2]) durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (Carosches Reagens) sowie aus Aldehyden selbst durch gleichzeitige Oximierung und Oxydation mit Hilfe von Benzolsulfonhydroxamsäure[3]) oder von Nitrohydroxylamin[4]).

h) **Amidoxime** entstehen durch Addition von Hydroxylamin an Nitrile[5])

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3 \cdot CN} + NH_2OH = \underset{\text{Äthenylamidoxim}}{CH_3 \cdot C\begin{matrix}NH_2\\NOH\end{matrix}}$$

oder durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amidine oder Thioamide[6]).

Zur **Darstellung von Äthenylamidoxim** löst man 69,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser und mischt mit 41 g Acetonitril und so viel absolutem Alkohol, daß klare Lösung eintritt. Dann trägt man unter starker Kühlung Natriumäthylatlösung (23 g Natrium) ein, läßt 60—80 Stunden bei 30—40° stehen, filtriert und engt die Lösung im Vakuum auf ein Viertel ein. Dann wird die dem Hydroxylamin äquivalente Salzsäuremenge zugesetzt und im Vakuum bis zur Krystallisation eingeengt. Das Chlorhydrat wird in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat zersetzt und aus der filtrierten Lösung das freie Amidoxim mit Äther gefällt.

B. Umwandlung der Carbonsäuren in andersartige Verbindungen von gleichem oder höherem Kohlenstoffgehalt.

1. Reduktion der Carboxylgruppe und verwandter Gruppen.

Die direkte Reduktion der Carboxylgruppe zu der ihr zugrunde liegenden Methylgruppe, aus der sie ja theoretisch durch Oxydation entstanden ist, gelingt nur ganz ausnahmsweise. Einige höhere Fettsäuren liefern beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor die Kohlenwasserstoffe von gleichem Kohlenstoffgehalt[7]), ebenso konnte aus Benzoesäure Toluol erhalten werden, doch ist diese Methode zu präparativen Zwecken unbrauchbar. Aber auch die meisten anderen Versuche, die Carboxylgruppe in niedrigere Oxydationsstufen überzuführen, sind recht unbefriedigend verlaufen[8]), abgesehen von der Reduktion mit ameisensaurem Kalk (s. S. 744) und einigen speziellen Methoden zur Darstellung von Aldehyden (s. Aldehydgruppe).

Aromatische Säuren lassen sich in Form ihrer Natriumsalze elektrolytisch zu den entsprechenden Alkoholen und, bei Gegenwart von Borsäure, zuweilen auch zu den Aldehyden reduzieren[9]). Oxalsäure kann elektrolytisch zu Glykolsäure[10]) reduziert werden. Bei der Salicylsäure

---

[1]) Bamberger und Scheutz, B. *34*, 2029 (1901); *33*, 1785 (1900).

[2]) Bamberger, B. *36*, 710 (1903); Baeyer und Villiger, B. *34*, 853 (1901).

[3]) Rimini, Rnd. [5], *10*, I, 355; Ref. C. *1901*, II, 99.

[4]) Angeli und Angelico, G. *30*, I, 593 (1900); *33*, II, 239 (1903); *34*, I, 50 (1904); Rimini und Velardi, G. *31*, II, 86 (1901); *34*, II, 66 (1904); s. a. Ciamician und Silber, B. *41*, 1076 (1908); Zusammenfassung: Ahrenssche Sammlung, Bd. XIII (1908).

[5]) Nordmann, B. *17*, 2746 (1884); Tiemann und Krüger, B. *17*, 128 (1884); Eitner und Wetz, B. *26*, 2844 (1893); Jacoby, B. *19*, 1500 (1889).

[6]) Tiemann, B. *19*, 1668 (1886). [7]) Krafft, B. *15*, 1687 (1882).

[8]) Kolbe, A. *118*, 122 (1861); Baeyer, A. *140*, 296 (1866); Herrman, A. *132*, 75 (1864); Tiemann und Will, B. *11*, 969 (1881).

[9]) Mettler, B. *38*, 1745 (1905); *39*, 2933 (1906); *41*, 4148 (1908).

[10]) D. R. P. 194038, 204787; C. *1908*, I, 1220; *1909*, I, 233.

gelingt die Reduktion zu Salicylaldehyd bei Gegenwart von Borsäure auch mit Natriumamalgam[1]).

Etwas besser gelingt die Reduktion von Säurechloriden und -anhydriden, die zu den entsprechenden Aldehyden und Alkoholen führt. Die Reduktion zu Alkoholen gelingt meist leidlich befriedigend mit Natriumamalgam[2]). Wichtiger ist die Reduktion der Säurechloride zu Aldehyden. Dieselbe gelingt oft recht gut mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Baryumsulfat als Katalysator[3]). Die Darstellung von Aldehyden aus den zugehörigen Säuren läßt sich auch auf Umwegen erreichen, so über den Imidoäther[4]), über das Imidchlorid[5]) und speziell bei hydroaromatischen Säuren über das Amidin[6]). Am besten gelingt die Reduktion von Säureamiden und Säureestern[7]) zu den entsprechenden Alkoholen.

Von großem theoretischen, aber geringem praktischen Wert ist die als „Mendiussche Reaktion" bekannte Reduktion der Säurenitrile zu Aminbasen. Alles Nähere über diese Reduktionen siehe in dem Kapitel „Reduktion" (Bd. II, S. 239 bis 251).

2. Überführung der Carbonsäuren in Ketone oder Aldehyde.

Unterwirft man das Kalksalz oder noch besser Barytsalz einer Carbonsäure $R \cdot COOH$ der trocknen Destillation, so zerfällt es in Calcium- bez. Baryumcarbonat und das Keton $R \cdot CO \cdot R$.

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} \!\!> Ca \;=\; \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CO + CO_3Ca.$$

Essigsaurer Kalk — Aceton

Obwohl diese Operation weder sehr gute Ausbeuten liefert noch bequem ausführbar ist, bildet sie doch eine der wichtigsten Darstellungsmethoden für fette und fettaromatische Ketone[8]). Alles Nähere über diese Methode findet sich daher in dem Kapitel „Aldehyd- und Ketongruppe".

Aus den Salzen zweibasischer Säuren erhält man durch trockne Destillation cyclische Ketone[9]).

Destilliert man in gleicher Weise ein inniges Gemenge zweier verschiedener Kalksalze, so entsteht das entsprechende gemischte Keton. Namentlich sind auf diesem Wege aus den Baryumsalzen der Fettsäuren $R \cdot COOH$ mit Baryumacetat die Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ dargestellt worden. Da sich diese Ketone ziemlich glatt durch Oxydation spalten lassen (s. S. 672), so kann man auf diesem Wege eine Fettsäure zu der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säure abbauen (s. S. 647), z. B.

---

[1]) Weil, B. *41*, 4147 (1908); D. R. P. 196239; C. *1908*, I, 1504.

[2]) Linnemann, A. *148*, 249 (1868); *162*, 178 (1872).

[3]) Rosenmund, B. *51*, 585, 594 (1918).

[4]) Henle, B. *35*, 3041 (1902); *38*, 1362 (1905).

[5]) Sonn, Müller, B. *52*, 1927 (1919); Staudinger, B. *41*, 2217 (1908).

[6]) Merling, B. *41*, 2064 (1908).

[7]) Guareschi, B. *7*, 1462 (1874); Marx, A. *263*, 249 (1891); Hutchinson, B. *24*, 175 (1891); Guerbet, J. Pharm. Chim. [6], *10*, 160; C. *1899*, II, 623; Bouveault, Blanc, C. r. *138*, 148; C. *1904*, I, 577; *137*, 60; C. *1903*, II, 551.

[8]) Liebig, A. *1*, 225 (1832); Peligot, A. *12*, 41 (1834); Chancel, A. *72*, 279 (1849); Friedel, A. *108*, 124 (1858); Grimm, A. *157*, 251 (1871); Krafft, B. *19*, 1717 (1886). [9]) Wislicenus, A. *275*, 309 (1893).

$$\underset{\text{Palmitinsäure}}{CH_3\cdot(CH_2)_{14}\cdot COOH} \xrightarrow[\text{acetat}]{\text{Baryum-}} \underset{\text{Methylpentadecylketon}}{\begin{matrix} CH_3(CH_2)_{14} \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO} \xrightarrow{\text{oxydiert}}$$

$$\underset{\text{Pentadecylsäure}}{CH_3\cdot(CH_2)_{13}\cdot COOH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3\cdot COOH}$$

In dem besonderen Falle, daß eines der beiden gemischt zu destillierenden Salze ameisensaurer Kalk oder Baryt ist, entstehen in analoger Reaktion Aldehyde[1]).

$$\underset{\text{Calciumpropionat}}{\begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot COO \\ CH_3\cdot CH_2\cdot COO \end{matrix}\!\!>Ca} + \underset{\text{Calciumformiat}}{\begin{matrix} H\cdot COO \\ H\cdot COO \end{matrix}\!\!>Ca} = \underset{\text{Propionaldehyd}}{2\,CH_3\cdot CH_2\cdot CHO} + 2\,CaCO_3$$

Man kann diese Reaktion natürlich auch als Reduktion auffassen (vgl. S. 742). Alles Nähere über diese als Aldehyd-Darstellungsmethode wichtige Reaktion findet sich in dem Kapitel „Aldehyd- und Ketongruppe“.

Bei den höheren Fettsäuren genügt es, die freien Säuren mit Eisenfeile auf 360—370° zu erhitzen, um in guter Ausbeute die entsprechenden Ketone zu erhalten[2]). Phenylarylketone erhält man durch Überleiten der beiden entsprechenden Säuren über Thorerde bei 450°[3]). Analog entstehen Aldehyde, wenn man eine Säure im Gemisch mit Ameisensäure über auf 300° erhitztes Titanoxyd leitet[4]).

An dieser Stelle sei auch eine sehr reaktionsfähige Körpergruppe erwähnt, die man als **Ketene**[5]) bezeichnet und als Aldoketene $RHC = C = O$ und Ketoketene $R_2C = C = O$ unterscheidet. Sie entstehen aus substituierten Halogenessigsäurehalogeniden mit Zink, z. B. Diphenylketen

$$(C_6H_5)_2C(Cl)\cdot CO\cdot Cl + Zn = (C_6H_5)_2C = CO + ZnCl_2,$$

oder aus Dialkylmalonsäureanhydriden beim Erhitzen, z. B. Diäthylketen (vgl. S. 73)

$$(C_2H_5)_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>O = (C_2H_5)_2C : CO + CO_2$$

und auch nach anderen Methoden.

3. Kohlensäureabspaltung durch Elektrolyse.

Theoretisch wichtig ist die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen der fettsauren Alkalisalze[6]). Ein Salz $R\cdot COOK$ zerfällt in die beiden Ionen $R\cdot COO^-$ und K^+. Das am negativen Pol sich ausscheidende Kalium liefert in der wäßrigen Lösung Kaliumhydroxyd und Wasserstoff, während das am positiven Pol primär abgeschiedene Ion $R\cdot COO$ in CO_2 und die einwertige Gruppe R — zerfällt. Im wesentlichen

[1]) Linnemann, A. *161*, 186 (1872); Lipp, A. *211*, 355 (1882); Lieben und Rossi, A. *159*, 70 (1871); Piria, A. *100*, 105 (1856); Limpricht, A. *97*, 368 (1856); Krafft, B. *13*, 1413 (1880); *16*, 1716 (1883).

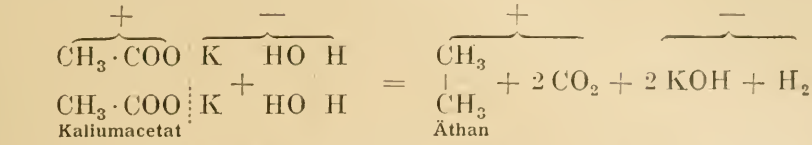
[2]) Easterfield, Taylor, Soc. *99*, 2298; C. *1912*, I, 567; s. auch D. R. P. 296677 und 295657; C. *1917*, I, 611 u. 293. [3]) Senderens, C. r. *150*, 111; C. *1910*, I, 1008.

[4]) Sabatier, Mailhe, C. r. *154*, 561; C. *1912*, I, 1290.

[5]) Staudinger, A. *356*, 51 (1907); B. *41*, 1025, 2208 (1908); *42*, 2346 (1909); A. *374*, 1 (1910); B. *43*, 2821 (1910); B. *44*, 1622, 2215 (1911).

[6]) Kolbe, J. *1848*, 558; A. *69*, 257 (1849). Näheres siehe Löb, Elektrochemie der organischen Verbindungen, 3. Auflage (1905), S. 84ff.

verbinden sich dann zwei solcher Gruppen zu dem Kohlenwasserstoff R — R. So gelangt man von der Essigsäure zum Äthan, von der Propionsäure zum Butan usf.



Bei Salzen zweibasischer Säuren entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Bernsteinsäure Äthylen und aus Maleinsäure Acetylen[1]).

Praktisch verwendet wird die Methode nur selten[2]), so zur Darstellung der Succinyldiessigsäure.

4. Andere Methoden.

Zu den Reaktionen, bei denen unter Verkettung zweier organischer Reste ein Carboxyl oder eine hiermit verwandte Gruppe verschwindet, gehören noch einige, an anderer Stelle behandelte Methoden, so die Kondensation von Säureestern untereinander (S. 699ff.), die Friedel-Craftssche Synthese unter Benutzung von Säurechloriden (S. 719ff. und im Kapitel „Ketondarstellung"), sowie alle diejenigen Methoden, die durch Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Säurechloride, Säureester usw. zur Darstellung von Alkoholen, Ketonen, Oxysäuren usw. führen (S. 698 und in den Kapiteln über Alkohol- und Ketondarstellung).

C. Umwandlung der Carbonsäuren in andersartige Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

1. Direkte Eliminierung der Carboxylgruppe.

Es ist schon früher (S. 504) erwähnt worden, daß manche Säuren beim Erhitzen auf mehr oder weniger hohe Temperaturen die Carboxylgruppe abspalten. Der Zerfall tritt um so leichter ein, je stärker das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom mit negativen Substituenten belastet ist[3]). Dies zeigt folgende Zusammenstellung einiger Zersetzungstemperaturen:

	über		über		über
Essigsäure	400°	Benzoesäure	400°	Phenylpropionsäure	300°
Phenylessigsäure	300°	p-Oxybenzoesäure	300°	Zimtsäure	200°
α-Oxyfettsäuren	270°	o-Oxybenzoesäure	220°	Phenylpropiolsäure	120°
Malonsäure	130°	3, 4, 5-Trioxybenzoesäure	200°	Nitrophenylpropiolsäure	100°
Acetessigsäure	100°	β-Naphthol-α-Carbonsäure	120°	p-α-Dinitrophenylpropiolsäure	unter 0°
Nitroessigsäure	Gew. Temp.	Trinitrobenzoesäure	100°		
		2, 4, 6-Trioxybenzoesäure	100°		

[1]) Kekulé, A. *131*, 85 (1864); Aaarland, J. pr. [2], *6*, 256 (1872); *7*, 142 (1873); Moore, B. *4*, 519 (1871); Crum Brown und Walker, A. *261*, 107 (1891); A. *274*, 41 (1893); v. Miller und Hofer, B. *28*, 2429 (1895); Mulliken, Am. *15*, 523 (1893); Weems, Am. *16*, 569 (1894). [2]) Willstätter, Pfannenstiel, A. *422*, 1 (1921).

[3]) Näh. s. H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung. 3. Aufl. (1916). S. 583ff.

o- und p-Oxybenzoesäuren[1]) zerfallen leicht in CO_2 und Phenol (s. oben). m-Oxybenzoesäuren spalten sehr schwer CO_2 ab und sind unzersetzt destillierbar. Aromatische Carbonsäuren, bei denen beide o-Stellungen zum Carboxyl durch Methylgruppen besetzt sind, verlieren besonders leicht CO_2[2]). Auch manche hydroaromatische Säuren, wie die Dihydro-p-xylylsäure[3]), zerfallen ziemlich leicht. Bei den Pyridincarbonsäuren werden Carboxylgruppen, die dem Stickstoff benachbart stehen, leichter abgespalten als andere. Bei Pyrazolcarbonsäuren zeigt sich die gleiche Erscheinung. Die Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure liefert beim Erhitzen die Pyrazol-4-carbonsäure[4]), die sehr beständig ist, während Pyrazol-3-carbonsäure und Pyrazol-5-carbonsäure bei ca. 215° CO_2 abspalten. Bei den Pyrazoloncarbonsäuren macht sich dagegen der Einfluß der negativen CO-Gruppe geltend. Die einfachen, wie die phenylsubstituierten 5-Pyrazolon-3-carbonsäuren spalten bei 250°, die beiden analogen 5-Pyrazolon-4-carbonsäuren dagegen schon bei 100° ihre Carboxylgruppen ab.

In Fällen, wo die Kohlensäureabspaltung glatt bei ziemlich niedriger Temperatur vor sich geht, benutzt man dies Verfahren auch praktisch. So stellt man Pyrogallol[5]) in der Technik dar, indem man Gallussäure (3,4,5-Trioxybenzoesäure) mit Wasser (unter Druck) oder bequemer mit Glycerin auf 200° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist oder auch einfach trocken destilliert. Hierher gehört auch die früher behandelte Spaltung der Malonsäuren (S. 716), die Ketonspaltung der β-Ketosäuren (vgl. S. 708), die Spaltung der Lactoncarbonsäuren (vgl. S. 687) und andere ähnliche Reaktionen.

Einige Carbonsäuren eliminieren ihre Carboxylgruppe, indem sie Kohlenoxyd (d. h. eigentlich Ameisensäure) abspalten[6]). Dies geschieht namentlich mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte oder bei mäßigem Erwärmen. Abgesehen von der Ameisensäure und Oxalsäure zeigen diese Erscheinung α-Oxysäuren[7]) (unter Bildung von Aldehyden oder Ketonen), α-Ketosäuren[8]) (unter Bildung der um ein Kohlenstoff ärmeren Carbonsäuren) und tertiäre Säuren (vgl. S. 647) mit offener Kette[9]).

Da man Säuren $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ bequem durch Bromierung (vgl. S. 646) und Austausch des Broms gegen Hydroxyl in α-Oxysäuren überführen kann, läßt sich die hier besprochene Spaltung auch auf jene ausdehnen (vgl. II. Bd., S. 122).

Verwandt hiermit ist die Aldehyd- oder Ketonbildung durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Blausäure aus den Amiden α-brom-substituierter Fettsäuren[10]), die jedoch präparativ kaum verwendbar erscheint.

---

[1]) Gräbe, A. *139*, 143 (1866); *269*, 325 (1892); Limpricht, B. *22*, 2907 (1889); Cazeneuve, Bl. [3], *15*, 75 (1896); Vaubel, J. pr. [2], *53*, 556 (1895).

[2]) Hoogewerff und van Dorp, C. *1901*, II. 1117.

[3]) Auwers und Hessenland, B. *41*, 1821 (1908).

[4]) Buchner und Fritsch, A. *273*, 253 (1893).

[5]) Liebig, A. *101*, 48 (1857); Cazeneuve, C. r. *114*, 1485 (1892).

[6]) Vollständige Literatur s. Bistrzycki und v. Siemiradzki, B. *39*, 51 (1906); *41*, 1665 (1908). [7]) v. Pechmann, B. *17*, 2542 (1884); vgl. A. *261*, 153 (1891).

[8]) Claisen, B. *12*, 631 (1879) u. a.

[9]) Bistrzycki, Reintke und Mauron, B. *38*, 839 (1905); *40*, 1370 (1907).

[10]) Mossler, M. *29*, 69 (1908).

Bei den α-Oxysäuren läßt sich die Kohlenoxydabspaltung auch durch einfaches Erhitzen bewerkstelligen. So kann man aus den höheren α-Oxyfettsäuren und gewissen Glycidsäuren durch einfaches Erhitzen auf ca. 270° die entsprechenden Aldehyde[1]) darstellen.

Am bequemsten läßt sich der Abbau der α-Oxysäuren bei Gegenwart von Oxydationsmitteln ausführen. (Näheres hierüber siehe im Kapitel „Oxydation", II. Bd., S. 122.)

Daß der Abbau der α-Oxysäuren unter Umständen als Darstellungsmethode dienen kann, zeigt die Gewinnung der Acetondicarbonsäure[2]).

Man übergießt 500 g vorher 2 Stunden auf 150° erhitzte Citronensäure in einem geräumigen Kolben mit einem Gemisch von 500 g Vitriolöl und 500 g rauchender Schwefelsäure von 12% Anhydridgehalt. Nach ¼ Stunde erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung, kühlt auf 5° ab und versetzt mit 600 g Eis und Wasser. Beim Abkühlen auf 5° krystallisiert die Säure aus.

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ C(OH)-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\cdot COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot COOH \end{array} + CO + H_2O$$

Die Überführung der α-Ketosäuren in die nächstniedrigeren Carbonsäuren geht bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd[3]) meist quantitativ vor sich. (Näheres s. II. Bd., S. 126.) Diese Reaktion hat sich zu einer allgemeinen Darstellungsmethode für Phenylfettsäuren[4]) verwenden lassen (s. S. 692). Die α-Aminosäuren[5]) liefern mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumhypochlorit die nächstniedrigeren Aldehyde. Man kann übrigens auch von den α-Ketosäuren sehr glatt zu den nächstniedrigeren Aldehyden[6]) kommen, d. h. CO_2 abspalten, wenn man dieselben mit Anilin erhitzt. Man erhält so die Anilinverbindungen der Aldehyde und aus ihnen mit verdünnter Schwefelsäure die Aldehyde selbst.

Bei denjenigen Säuren, welche durch einfaches Erhitzen weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd abspalten, kann man die Eliminierung der Carboxylgruppe immer durch Erhitzen der Kalksalze mit überschüssigem Kalk oder Natronkalk erreichen und so die zugrunde liegenden Stammsubstanzen erhalten. Dies Verfahren wird vielfach zu Konstitutionsbestimmungen, zuweilen aber auch zu präparativen Zwecken benutzt.

Zur **Darstellung des Collidins** mischt man das trockene Kaliumsalz der Collidindicarbonsäure innig mit dem doppelten Gewicht trocknen Calciumhydrats, füllt dies Gemisch in ein einseitig zugeschmolzenes weites Verbrennungsrohr von schwer schmelzbarem Glase und erhitzt, vom zugeschmolzenen Ende anfangend, allmählich den ganzen Inhalt im schräggestellten Verbrennungsofen auf möglichst hohe Temperatur, wobei man das übergehende Destillat mit Hilfe eines Vorstoßes auffängt.

Bei dieser Form der Ausführung ist die Verarbeitung größerer Mengen ziemlich zeitraubend, während beim Erhitzen größerer Mengen in Glasretorten die Ausbeuten wegen des schlechten Wärmeleitungsvermögens der trockenen Masse meist sehr schlecht werden. Hier ist es zweckmäßig, die Masse mit reinem Quarzsand oder Bimsstein-

[1]) Le Sueur, Soc. *87*, 1888 (1906): s. a. Dakin, C. *1908*, I. 1161 und Darzens, C. *1905*. I, 346.

[2]) Pechmann, A. *261*, 157 (1791); Peratoner und Strazzeri, G. *21*, 295 (1891); Willstätter, Pfannenstiel, A. *422*. 1 (1921).

[3]) Holleman, R. *23*, 169 (1904).

[4]) Mauthner, A. *370*, 370; C. *1910*, I, 636.

[5]) Dakin, C. *1908*, I, 1164; Langheld, B. *42*, 392 u. 2360 (1909).

[6]) Bouveault, C. r. *122*, 1543 (1891); Mauthner, B. *42*, 188 (1909).

pulver zu mischen. Noch besser ist eine reichliche Beimischung von Eisenfeile[1]), deren Reduktionswirkung hier kaum schädlich sein kann. Auch Durchleiten eines indifferenten Gases (CO_2, H_2 usw.) ist manchmal vorteilhaft. Liegt der Siedepunkt der Produkte hoch, so arbeitet man unter Luftverdünnung. Für größere Quantitäten empfiehlt es sich aber vor allen Dingen, eine Kupferretorte anzuwenden, auf deren flachen Boden die Salzmasse in dünner Schicht ausgebreitet werden kann, wie sie von ter Meer[2]) angegeben worden ist (Abb. 25).

Meist verwendet man die Kalksalze der betreffenden Säure, indem man sie mit überschüssigem Natronkalk oder besser Kalk mischt. Im ganzen scheint es aber weit zweckmäßiger zu sein, die Barytsalze und Baryt anzuwenden. So konnte z. B. aus Azelainsäure nur mit Hilfe von Baryt, nicht aber mit Kalk, Heptan[3]) erhalten werden. Bei der Zerlegung der Fettsäuren[4]), die bei den niedrigeren Gliedern ganz befriedigend durch Destillation mit Natronkalk oder Alkalihydrat gelingt, ist der Verlauf der Reaktion bei den höheren Gliedern ein viel glatterer, wenn man trockenes Natriummethylat[5]) oder -äthylat (vgl. S. 701) anwendet.

Decylen erhält man in einer Ausbeute von 50%, wenn man 2 Teile bei 120° getrocknetes undecylensaures Barium mit 1 Teil Natriumäthylatpulver innig mischt und bei 50 mm Druck erhitzt.

Zuweilen benutzt man auch noch andere Salze. So gelang der Abbau der Oxycinchoninsäure[6]) zum Carbostyryl und die Darstellung des

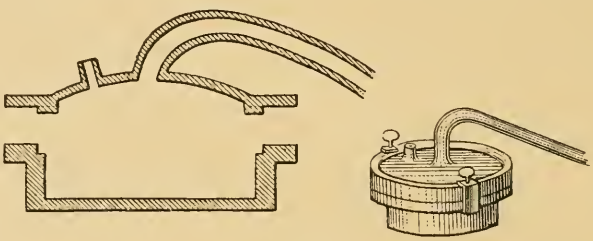


Abb. 25.

Retorte nach ter Meer. Aus Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. 3. Aufl. S. 44.

Isocumarins[7]) aus der Isocumarin-Carbonsäure recht gut durch trockene Destillation der Silbersalze[8]) und für die Spaltung der Cumalinsäure[9]) zum Cumalin erwies sich das Quecksilberoxydulsalz als geeignet.

Beim Abbau der hydroaromatischen Carbonsäuren treten häufig sekundäre Zersetzungen ein. Bei dem Versuch, Tetramethylen[10]) aus der Carbonsäure zu erhalten, trat völliger Zerfall ein. Das Bariumsalz der Hexahydrobenzoesäure[11]) lieferte bei der Destillation mit Natriummethylat ein Gemisch von Dihydrobenzol und Tetrahydrobenzol und auch der Abbau der Hexahydroterephthalsäure[12]) ergab wasserstoffärmere Produkte.

Aminosäuren[13]) lassen sich häufig recht glatt zu den zugrundeliegenden Aminen abbauen.

[1]) Jacobsen, B. *12*, 429 (1879). [2]) ter Meer, B. *9*, 844 (1876).
[3]) Dale, A. *132*, 247 (1864); *199*, 149 (1879).
[4]) Dumas, J. pr. [1]. *21*, 260 (1840); Mitscherlich, A. *9*, 39 (1834).
[5]) Mai, B. *22*, 2133 (1889). [6]) Königs und Körner, B. *16*, 2153 (1883).
[7]) Bamberger und Frew, B. *27*, 206 (1894).
[8]) S. a. Königs, B. *24*, 3589 (1891); Lux, M. *29*, 774 (1908); Kachler, M. *12*, 338 (1891); Iwig u. Hecht, B. *19*, 238 (1886). [9]) v. Pechmann, A. *264*, 305 (1891).
[10]) Colman und Perkin, Soc. *51*, 229 (1887).
[11]) Zelinsky u. Gutt, B. *41*, 2075 (1908). [12]) Zelinsky, B. *34*, 3800 (1901).
[13]) Cahours, A. *109*, 29 (1859); Griess, J. pr. [2], *3*, 143 (1871).

2. Eliminierung der Carboxylgruppe infolge von intramolekularer Umlagerung.

Hierher gehören zwei eigenartige Umsetzungen, die erlauben, das Amid oder Hydrazid einer Säure in die um ein Kohlenstoff ärmere primäre Aminbase überzuführen und so z. B. aus Acetamid Methylamin darzustellen.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow CH_3 \cdot NH_2.$$

Da beide Reaktionen wichtige Darstellungsweisen für Amine repräsentieren, findet sich alles Nähere über ihre Verwendung im Kapitel „Aminogruppe" (Bd. IV)[1]). Hier möge nur ihr Verlauf kurz skizziert werden. Sie werden beide hauptsächlich für aliphatische und fettaromatische, seltener für rein aromatische Säuren benutzt und geben in vielen Fällen den bequemsten Weg zur Eliminierung der Carboxylgruppe.

a) Hofmannsche Methode[2]). (Überführung der Säureamide in primäre Amine.)

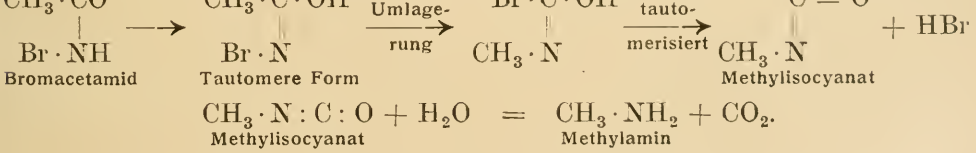
Bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf ein Säureamid entsteht zunächst ein Monobromderivat des letzteren.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 + KOH = CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + KBr + H_2O.$$

Erwärmt man das Bromamid dann mit überschüssigem Alkali, so entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure das um ein Kohlenstoffatom ärmere primäre Amin.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + 3\,KOH = CH_3 \cdot NH_2 + KBr + K_2CO_3 + H_2O.$$

Letzteren eigentümlichen Übergang kann man sich durch die Annahme erklären, daß das Bromamid, für das man hier die tautomere Form annimmt, eine intramolekulare Umlagerung erleidet, welche der sogenannten „Beckmannschen Umlagerung" analog ist. Hierdurch entsteht ein Alkylisocyanat, das dann in normaler Weise hydrolytisch in Alkylamin und CO_2 zerfällt.



$$\underset{\text{Methylisocyanat}}{CH_3 \cdot N : C : O} + H_2O = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3 \cdot NH_2} + CO_2.$$

Bei den niederen Gliedern der aliphatischen Amide geht diese Umsetzung[3]) außerordentlich glatt vor sich. In den höheren Reihen entstehen als Nebenprodukte gewöhnlich Nitrile, die aus dem Amin durch weitere Einwirkung des Broms gebildet werden[4]).

$$R \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 2\,Br_2 = R \cdot CN + 4\,HBr.$$

Zuweilen kann man hier die Ausbeuten verbessern, wenn man nicht erst Brom und dann Alkali, sondern von vornherein Natriumhypobromit (oder auch -hypochlorit) und überschüssiges Alkali auf das Amid einwirken läßt[5]).

Man kann auch in den höheren Reihen die Bromamide mit Natriummethylat in Urethane überführen und diese dann in normaler Weise verseifen[6]).

---

[1]) S. aber auch im Kapitel „Oxydation", II. Bd., S. 114.

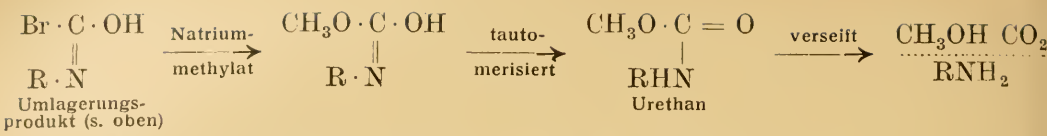
[2]) Vgl. im Kapitel „Oxydation", II. Bd., S. 114.

[3]) Hofmann, B. *15*, 762 (188).

[4]) Hofmann, B. *17*, 1406, 1920 (1884); *18*, 2734 (1885).

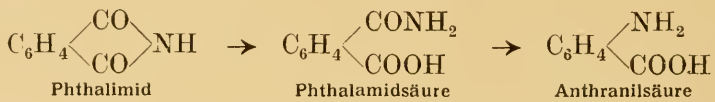
[5]) Hoogewerff und van Dorp, R. *6*, 376 (1887).

[6]) Lengfeld und Stieglitz, Am. *15*, 504 (1893); *16*, 370 (1894); Jeffreys, B. *30*, 898 (1897); Am. *22*, 14 (1899).



Auch Säureimide[1]) lassen sich auf diese Weise abbauen.

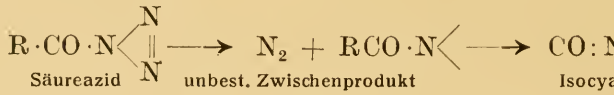
Wie schon gesagt, wird diese Methode für rein aromatische Amide selten angewandt. Daß dies aber unter Umständen mit bestem Erfolg möglich ist, zeigt die technische Darstellung der Anthranilsäure[2]) aus Phthalamidsäure oder Phthalimid (s. II. Bd., S. 115).



Auch in der Pyridinreihe[3]) ist die Methode mehrfach benutzt worden. $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren lassen sich im allgemeinen nach dieser Methode nicht abbauen[4]).

b) Curtiussche Methode[5]). (Überführung der Säurehydrazide in primäre Amine.)

Nach dieser, der vorhergehenden verwandten Methode führt man die Säure in ihr Hydrazid über (S. 739), das man mit salpetriger Säure in das Azid (S. 739) verwandelt. Diese Azide liefern beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Stickstoffentwicklung Urethane, und durch Verseifung der letzteren entstehen in normaler Weise Amine. Die Bildung der Urethane aus den Aziden erklärt man sich durch eine ähnliche Umlagerung wie bei der Hofmannschen Methode.



$$R\cdot N{:}CO + C_2H_5OH = \underset{\text{Urethan}}{R\cdot NH\cdot COO\,C_2H_5} \longrightarrow RNH_2 + CO_2 + C_2H_5OH$$

Man kann auch das Azid mit Wasser in einen symmetrisch dialkylierten Harnstoff überführen und diesen durch Verseifung mit Säuren oder Kalk in Kohlensäure und primäres Amin spalten.

Auch diese Methode ist für rein aromatische Säuren verwendbar[6]), findet aber ihre hauptsächlichste Anwendung ebenfalls in der Fettreihe.

3. Oxydative Spaltung von ungesättigten Säuren und von Ketosäuren.

Die oxydative Sprengung der Kohlenstoffkette an der Stelle einer Doppelbindung oder einer Ketogruppe kann natürlich unter Umständen zum Abbau von Olefincarbonsäuren oder von Ketosäuren benutzt werden.

---

[1]) Seidel und Bittner, M. *23*, 422 (1902); Gräbe, B. *34*, 2111 (1901).

[2]) Hoogewerff und van Dorp, R. *10*, 6 (1891); D. R. P. 55988, Frdl. II. 545; s. a. Jeffreys, B. *30*, 899 (1897); Gräbe, B. *34*, 2111 (1901); *35*, 2748 (1902).

[3]) Kirpal, M. *28*, 439 (1907); *29*, 227 (1908); H. Meyer, M. *15*, 173 (1894).

[4]) Hofmann, B. *21*, 2695 (1888); Willstätter, B. *34*, 133 (1901); A. *317*, 210 (1901); Pauly, A. *322*, 85 (1902).

[5]) Curtius, J. pr. [2]. *50*, 275 (1894); *64*, 297. 401, 419 (1901).

[6]) Curtius, B. *27*, 781 (1894).

Über den Verlauf solcher Oxydationen ist das Wichtigste schon früher (S. 671 und 672, sowie II. Bd., S. 127, 126) gesagt worden. Da es sich hierbei meist um Konstitutionsaufklärungen handelt, darf namentlich zur Sprengung von Doppelbindungen im allgemeinen nur mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oder Ozon oxydiert werden[1]).

Die ungesättigte Säure wird mit Pottasche neutralisiert und stark mit Wasser verdünnt (ca. 100 T. Wasser auf 1 T. Säure). Dann wird bei 0° langsam Kaliumpermanganat in 2%iger Lösung unter dauerndem Schütteln zugetropft. Bei Zusatz von 1 Mol. Permanganat entsteht zunächst durch Anlagerung von HO — OH eine Dioxysäure (vgl. II. Bd., S. 106), die entweder erst isoliert oder aber direkt unter Sprengung des Moleküls weiter oxydiert werden kann.

Ihre wichtigste Anwendung findet diese Methode in der Terpenchemie[2]).

Tabellarische Übersicht der Darstellungsmethoden der Carbonsäuren.

Um das Aufsuchen der Darstellungsmethoden für die verschiedenen Gruppen von Carbonsäuren zu erleichtern, sei noch die folgende Übersicht gegeben:

(Die beigefügten Zahlen verweisen auf die betreffenden Seiten.)

Monocarbonsäuren.

Fettsäuren, 661, 662, 672—674, 676, 678, 709, 710, 716, 743, 744.
Arylfettsäuren, 654, 659, 663, 669, 673, 676, 678, 692, 693, 747.
Aromatische und heterocyclische Carbonsäuren, 653, 657, 659, 660, 662—669, 671, 676—683, 692, 719—721.
Cycloparaffincarbonsäuren, 676, 678, 705, 717.
Ungesättigte Säuren, 653, 658, 662—664, 668, 673—675, 677, 678, 685—691, 693, 695—698, 709, 717, 721, 722.
Alkoholsäuren, 658, 662, 663, 672, 684, 697—699, 718, 720, 721, 742.
Phenol- und Phenoläthercarbonsäuren, 659, 663, 665, 667, 677, 679, 681—683, 685, 689, 720—722.
Aminosäuren, 659, 664, 666, 677, 680, 725.
Aldehydsäuren, 674, 701.
Ketosäuren, 653, 658, 660, 668—672, 692, 696, 699—706, 708—710, 717, 719, 720, 745, 747.
Cyclische Ketosäuren, 700, 701, 703.
Halogen-, cyan- usw. substituierte Säuren, 662, 665—668, 691, 695, 703, 714, 715, 720.
Orthosäuren, 730, 731.
Thiosäuren, 677, 729, 740.

[1]) Saytzeff, J. pr. [2], *31*, 541 (1885); *33*, 300 (1886); *50*, 66 (1894); Fittig, A. *268*, 4 (1892); *283*, 269, 291 (1894); Semmler, B. *26*, 2256 (1893) usw.; Harries, A. *410*, 1; C. *1915*, II, 950.

[2]) Semmler, Die ätherischen Öle, I, 107 (1905).

Dicarbonsäuren.

Aliphatische Dicarbonsäuren, 657, 660, 672, 677, 709—712, 715—718.
Arylsubstituierte Dicarbonsäuren, 657, 686, 694, 703, 711, 712, 716.
Malonsäuren, 653, 657, 660, 688—691, 694—695, 703, 712.
Bernsteinsäuren, 653, 657, 686—688, 715, 717—718.
Glutarsäuren usw., 672, 709—711, 717—718.
Aromatische und heterocyclische Kerndicarbonsäuren, 661, 666, 667, 670, 671, 682, 722.
Cycloparaffindicarbonsäuren, 700, 702, 709, 712.
Ungesättigte Dicarbonsäuren, 653, 687—691, 694, 695, 712, 715—717.
Oxydicarbonsäuren, 653, 662, 663, 682, 686, 695, 717, 718, 722.
Ketodicarbonsäuren, 653, 700, 702, 705, 707, 708, 713, 715, 719, 725, 745, 747.
Halogen-, cyan- usw. substituierte Dicarbonsäuren, 667, 713—715, 717.

Polycarbonsäuren.

Aliphatische Polycarbonsäuren, 707, 709, 712—714, 717.
Ungesättigte Polycarbonsäuren, 712, 713, 715—717.
Aromatische Polycarbonsäuren, 659, 670, 671, 722.

Ester und **Lactone** usw. sind bei den betreffenden Säuren zu suchen (vgl. S. 723ff.). Wegen der Ergänzung der hier aufgeführten Methoden vgl. das auf S. 632 Gesagte.

Die Gerbstoffe

bearbeitet von

K. Freudenberg in Karlsruhe i. B.

(Mit 2 Abbildungen.)

Bemerkungen.

Dps bedeutet: E. Fischer, Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe. Berlin 1919.
F_1 „ : K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe. Berlin 1920.
F_2 „ : K. Freudenberg, Abderhaldens Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 10: Gerbstoffe (1921).

Die Literatur ist bis Frühjahr 1922 berücksichtigt.

A. Einleitung.

1. Der Gerbstoffbegriff.

Die vegetabilischen Gerbstoffe sind Phenole; die methodische Behandlung der Gerbstoffe stützt sich daher in allen Stücken auf die an den Phenolen erprobten Verfahren. Die im folgenden zu lösende Aufgabe besteht größtenteils darin, diese Verfahren in ihrer besonderen Anwendung auf die Gerbstoffe zu beschreiben.

Das Kennzeichen für einen Gerbstoff ist seine Fähigkeit, mit Alkaloiden und Proteinen schwerlösliche Verbindungen einzugehen. Diese Eigenschaft zeigen insbesondere die höhermolekularen Vertreter dieser Verbindungsklasse, aber sie läßt sich auch schon an einfachen Formen beobachten. Die Erscheinung hängt mit der beispiellosen Neigung der Phenole zur Bildung von Assoziationsverbindungen zusammen und tritt am deutlichsten zutage bei hochmolekularen Phenolen oder Phenolderivaten, in denen freie Hydroxyle in größerer Zahl angehäuft sind. Diese gerbstoffartigen Polyphenole bilden infolge ihrer Assoziationsfähigkeit Hydrate, sie sind, sobald sie krystallisieren, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich und bilden übersättigte Lösungen, die langsam krystallisieren. Die meisten Gerbstoffe widerstehen jedoch allen Krystallisationsversuchen und bilden amorphe, mit Wasser aufquellende und sich alsdann unbegrenzt in kolloidem Zu-

stande lösende Pulver. Daß auch diese leicht löslichen amorphen Gerbstoffe in ihrem nicht realisierbaren krystallinischen Zustande in Wasser schwer löslich wären, ergibt sich unter anderem aus der von E. Fischer und M. Bergmann synthetisierten Reihe[1]):

Digalloylglykol: krystallinisch, sehr schwer löslich.
Trigalloylglycerin: amorph, spielend löslich.
Tetragalloylerythrit: wie Digalloylglykol.
Hexagalloylmannit: wie Trigalloylglycerin.

Die Gerbstoffe sind also meist hochmolekulare Polyphenole mit solcher Verteilung der Hydroxyle, daß sie in ihrem krystallinischen Zustande, der häufig nicht realisierbar ist, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich sind.

Unter Berücksichtigung dieser Eigentümlichkeit verlangen daher die Gerbstoffe die gleiche experimentelle Behandlung wie die Phenole überhaupt; im folgenden wird jede Eigentümlichkeit der Gerbstoffe auf Eigenschaften zurückgeführt werden können, die sich auch an den einfachen Phenolen, wenn auch weniger deutlich entwickelt, vorfinden[2]).

Die — im folgenden nicht abgehandelten — synthetischen Gerbstoffe vom Typus der Anthracensulfosäuren oder insbesondere deren Formaldehyd-Kondensationsprodukte haben mit den Phenolen gemeinsam die hochmolekularen, an sich bereits zu Additionsverbindungen neigenden aromatischen Kerne; sie enthalten ferner in den Sulfogruppen den Rest der im hohen Maße zu Assoziationsverbindungen sich hergebenden schwefligen Säure. Auch diese Gerbstoffe bilden kolloide, übersättigte Lösungen und wären in ihrem krystallisierten Zustande in Wasser schwer löslich.

Eine die Assoziationsverbindungen umfassende, erweiterte Koordinationslehre wird von den Phenol- und Sulfo-Gerbstoffen die Brücke schlagen zu den gleichfalls im Sinne der Koordinationslehre, und zwar als Einlagerungsverbindungen, zu deutenden Komplexen der Metallsalze mit Proteinen[3]).

2. Einteilung der Gerbstoffe.

Es wurde bereits hervorgehoben, daß die für die Gerbstoffe typische Niederschlagsbildung mit Alkaloiden und Proteinen nicht nur den hoch-

[1]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 838 (1919); Dps. 405.

[2]) Siehe hierzu F_1: 2, 15, 22; F_2: 440.

[3]) Nach Stiasny sind solche Metallsalze zum Gerben geeignet, die durch hydrolytische Spaltung leicht in basische Salze oder Metallhydroxyde übergehen, die neben deutlichem Kolloidcharakter noch ein gewisses Diffusionsvermögen besitzen müssen. Dies ist bei den basischen Salzen (wenigstens beim Al und Cr) der Fall, nicht beim Hydroxyd des Eisens, das sich bei der Hydrolyse der Ferrisalze bildet (Collegium *1908*, 117; Ch. Z. 1908, Nr. 50). In Übereinstimmung hiermit werden nach K. Freudenberg (Collegium *1921*, 353) ganz allgemein diejenigen Metallsalze bevorzugt, die koordinativ besonders reaktionsfähig und in ihren Koordinationsverbindungen beständig sind. Daher sind Salze des dreiwertigen Chroms und des vierwertigen Vanadins (Freudenberg und Immendörfer, unveröffentlicht) geeignet, während die Salze des unbeständigeren dreiwertigen Eisens und vor allem des dreiwertigen Kobalts schlechte oder unbrauchbare Gerbmittel sind. Die Betrachtung der mineralischen Gerbung muß ausgehen von dem bekannten Vermögen der Säureamide und Aminosäuren, mit Metallsalzen Komplexe zu bilden.

molekularen Gerbstoffen (im technischen Sinne) zukommt, sondern auch an einfacheren Polyphenolen beobachtet wird und in Andeutungen hinab bis zu den gewöhnlichen Phenolen verfolgt werden kann. Deshalb kann unmöglich eine scharfe Grenze zwischen den einfachen Phenolen und den eigentlichen Gerbstoffen gezogen werden. Sieht man von einfachsten Formen, wie Pikrinsäure, Protocatechualdehyd und Gallussäuremethylester, die bereits gewisse Gerbstoffeigenschaften haben ab, so läßt sich der Stoff in zwei Klassen: die hydrolysierbaren und die kondensierten Gerbstoffe einordnen.

Hydrolysierbare Gerbstoffe.

Sie werden eingeteilt in Depside, Tannine und Ellagengerbstoffe.

Depside sind Ester der Phenolcarbonsäuren mit ihresgleichen oder mit anderen Oxysäuren. Hier sind zu nennen: Chlorogensäure und Digallussäure. Auch der Eichengerbstoff kann hierher gezählt werden, da sein Hauptbestandteil eine esterartige Verbindung der Ellagsäure mit einer Phenolcarbonsäure ist.

Die Tannine sind Ester der Phenolcarbonsäuren, insbesondere der Gallussäure, mit mehrwertigen Alkoholen, Zuckern und Glucosiden[1]). Hierhin gehört zunächst die Monogalloyl-Glucose, ferner die Digallolylglucose, das Hamamelitannin, das Acertannin sowie die Chebulinsäure. Diesen krystallinischen Gerbstoffen schließt sich das amorphe „Türkische Tannin“ und „Chinesische Tannin“ an. Der Sumach-Gerbstoff kann mit Vorbehalt dieser Klasse zugeteilt werden.

Die Ellagengerbstoffe enthalten Ellagsäure in unbekannter hydrolysierbarer (esterartiger oder glucosidischer[1]) Bindung, an der in einzelnen Fällen Glucose beteiligt ist.

Die kondensierten Gerbstoffe (mit zusammenhängendem Kohlenstoffgerüst).

Neben Oxybenzophenonen wie Maclurin zählen hierher die krystallinischen Catechine: Catechin selbst, Aromadendrin, Colatin, Cacaol, Cyanomaclurin. Ferner müssen hierher gerechnet werden das Brasilin und Haematoxylin, die farblose krystallinische Gerbstoffe sind, aber gewöhnlich unter die Naturfarbstoffe gezählt werden, weil sie überaus leicht in Oxydationsprodukte von Farbstoffcharakter übergehen. Diesen krystallinischen Gerbstoffen schließen sich ihre amorphen Kondensationsprodukte an, z. B. Catechugerbstoff, die ebensowenig wie ihre krystallinischen Grundkörper durch hydrolysierende Mittel ohne Zerreißung von Kohlenstoffbindungen gepalten werden. Von zahlreichen amorphen Gerbstoffen mit zusammenhängender Kohlenstoffkette sind krystallisierte Grundformen nicht bekannt. Dahin gehört der Quebracho- und Pistacia-Gerbstoff sowie der mit Ellagsäure veresterte, selbst gerbstoffartige Anteil des Eichengerbstoffes.

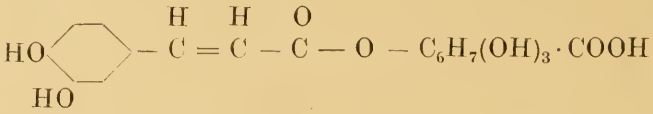
---

[1]) Glucoside sind Halbacetale der verschiedenen Zucker mit Alkoholen oder Phenolen.

3. Die einzelnen Gerbstoffe[1]).

a) Hydrolysierbare Gerbstoffe.

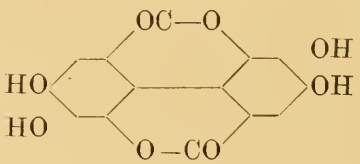
Depside. Die Chlorogensäure[2]) ist ein Ester der Kaffeesäure mit einem Hydroxyl der Chinasäure



und wird aus Kaffeebohnen gewonnen, in denen sie als Kalium-Coffeinsalz vorkommt (3—4%). Sie ist in kaltem Wasser nicht sehr schwer, in heißem spielend löslich, gut krystallisiert und bindet Krystallwasser. Die Gerbstoffeigenschaften treten nur in konzentrierter Lösung zutage. Sie wird wie alle folgenden hydrolysierbaren Gerbstoffe durch Säuren, Alkalien und Tannase in ihre Bestandteile zerlegt.

Die Digallussäure[3]) (m-Galloyl-Gallussäure, Formel siehe unter „Synthetischen Methoden") ist zwar bisher noch nicht in freiem Zustande in der Natur gefunden worden, aber sie bildet mit Glucose verestert wahrscheinlich den Hauptbestandteil des „Chinesischen Tannins". Die Synthese wurde von E. Fischer, K. Freudenberg und M. Bergmann ausgeführt. Die Säure ist ein krystallinischer Gerbstoff; sie löst sich in kaltem Wasser sehr schwer (1 : 1900), in heißem leichter.

Der Eichengerbstoff[4]) besteht zur Hauptsache aus einer esterartigen Verbindung der Ellagsäure



mit einer amorphen Phenolcarbonsäure, die gleichfalls ein Gerbstoff ist. Die Ellagsäure öffnet ihre Lactonbindungen sehr leicht und kann entweder mit ihren Carboxylen in Esterbindung mit den Hydroxylen der Phenolcarbonsäure stehen, oder es können umgekehrt die Carboxyle der Phenolcarbonsäure mit den Oxygruppen der Ellagsäure verestert sein. Da diese Carbonsäure selbst ein Gerbstoff ist, und zwar einer mit zusammenhängendem Kohlenstoffgerüst, kann der Eichengerbstoff ebensogut den kondensierten Gerbstoffen zugezählt werden.

---

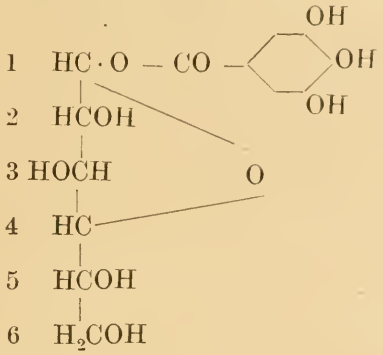
[1]) Die folgende Übersicht beschränkt sich auf kurze Angaben, soweit sie zum Verständnis des Nachfolgenden nötig sind. Die eingehende Beschreibung findet sich in Freudenbergs eingangs erwähnten Schriften. Über die Isolierung dieser Gerbstoffe vgl. Abschnitt „Gewinnung".

[2]) Payen, A. ch. [3], *26*, 108 (1849); Gorter, A. *358*, 327 (1908); *359*, 217 (1908); Ar. *247*, 184, 436 (1909); A. *379*, 110 (1911); Bull. Depart. Agric. Indes Néerland. *11* (1907); *33* (1910); Ann. Jard. bot. Buitenzorg. [2], *8*, 69 (1909); K. Freudenberg, B. *53*, 32 (1920). Vgl. Charaux, Journ. Pharm. Chim. [7], *2*, 292 (1910).

[3]) E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. *51*, 62 (1918); Dps. 449. F. Mauthner, J. pr. [2], *85*, 310 (1912); E. Fischer und K. Freudenberg, A. *384*, 238 (1911); Dps. 138; B. *45*, 2720 (1912); Dps. 298; *46*, 1127 (1913); Dps. 317; E. Fischer: B. *46*, 3280 (1913); Dps. 30; B. *52*, 812 (1919); Dps. 43.

[4]) K. Freudenberg und E. Vollbrecht, B. *55* 2420; A. *429*, 284 (1922).

Tannine. 1-Galloyl-β-Glucose oder Glucogallin[1]) ist die krystallinische Verbindung eines Mol. Gallussäure mit einem Mol. Glucose. Die Glucose liegt dieser Verbindung in ihrer β-Konfiguration zugrunde, die Gallussäure ist durch ihr Carboxyl mit dem freien Hydroxyl des 1-Kohlenstoffatoms der Glucose, d. h. der Carbonylgruppe verestert.



Diese Verbindung, die von Gilson in der Rharbarberwurzel aufgefunden und von E. Fischer und M. Bergmann[2]) synthetisch bereitet wurde, steht den echten Glucosiden sehr nahe und teilt mit diesen die leichte Spaltbarkeit durch verdünnte Mineralsäuren. Der Gerbstoffcharakter ist nicht entwickelt, da das Glucogallin in Wasser zu leicht löslich ist.

In der krystallinischen Digalloylglucose[3]) sind 2 Mol. Gallussäure mit zwei verschiedenen Hydroxylen der Glucose verestert. Das 1-Hydroxyl ist unbesetzt (vgl. Chebulinsäure). Die Verbindung entsteht durch vorsichtige Hydrolyse der Chebulinsäure und zeigt alle Gerbstoffeigenschaften. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich und krystallisiert mit Krystallwasser. In entwässertem Zustande löst sie sich spielend auch in kaltem Wasser, um alsbald zu krystallisieren.

Das ebenfalls krystallinische Hamamelitannin[4]) ist gleichfalls ein Ester von 2 Mol. Gallussäure mit zwei Hydroxylen einer Aldohexose unbekannter Konstitution. Dieser Gerbstoff bildet mit Vorliebe übersättigte wässerige Lösungen und neigt in hohem Maße dazu, aus wässeriger Lösung als Gallerte auszufallen, die nur sehr langsam in Krystalle übergeht und daher schwer zu reinigen ist. Er wird mit einer Ausbeute von etwa 1% aus der Hamamelisrinde gewonnen. Der Gerbstoff ist etwas leichter löslich als die Digalloylglucose.

In der krystallinischen Chebulinsäure[5]) aus den Myrobalanen, den

---

[1]) Gilson, Bull. Acad. med. Belg. [4], *16*, 827 (1912).

[2]) E. Fischer, M. Bergmann, B. *51*, 1760 (1918); Dps. 349.

[3]) K. Freudenberg, B. *52*, 1238 (1919); K. Freudenberg, Br. Fick. B. *53*, 1728 (1920).

[4]) F. Grüttner, Ar. *236*, 278 (1908); K. Freudenberg, B. *52*, 177 (1919); Dps. 516; Freudenberg und Peters, *53*, 953 (1920).

[5]) Fridolin, Diss. Dorpat 1884, S. 15, 61; Sitzungsber. Dorp. Naturf. Ges. *7*, 131 (1884). Außerdem ist die Säure untersucht worden von Adolphi, Ar. *230*, 684 (1892); Thoms, C. *1906*, I, 1829; Arb. a. d. Pharm. Inst. Berlin, *9*, 78 (1912); *10*, 79 (1913); Richter, ebenda, *9*, 85 (1912); Diss. Erlangen 1911; Paessler und Hoffmann, Lederindustrie (Ledertechn. Rundsch.) *1913*, 129; E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 314 (1918); Dps. 503; Freudenberg, B. *52*, 1238 (1919); Freudenberg und Fick, B. *53*, 1728 (1920).

Früchten von Terminalia Chebula, ist die oben geschilderte Digalloylglucose mit einer unbekannten, noch nicht zur Krystallisation gebrachten Phenolcarbonsäure ($C_{14}H_{14}O_{11}$?) verbunden, und zwar steht das freie 1-Hydroxyl der Digalloylglucose in echter Glucosidbindung mit einem Hydroxyl der Säure. Ein Carboxyl dieser Säure ist frei, so daß auch der Chebulinsäure die Eigenschaft einer Säure zukommt. Ein anderes Carboxyl der Phenolcarbonsäure scheint mit einem der noch freien Glucose-hydroxyle (vielleicht dem am 2-Kohlenstoffatom befindlichen) verestert zu sein. Der Aufbau der Chebulinsäure wird durch folgende Gleichung anschaulich:

$$\underset{\text{Chebulinsäure}}{C_{33}H_{29}O_{21}\cdot COOH} + 2\,H_2O = \underset{\text{Digalloyl-glucose}}{C_{20}H_{20}O_{14}} + C_{12}H_{12}O_7\cdot(COOH)_2.$$

Die Chebulinsäure krystallisiert mit Krystallwasser, sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich.

Das amorphe „Türkische Tannin“[1]) bildet den Hauptbestandteil der Aleppo-Gallen (Zweiggallen von Quercus infectoria). Es besteht zu 80—90% aus der esterartigen Verbindung von 5 oder 6 Mol. Gallussäure mit Glucose und enthält eine bisher noch nicht abgetrennte Beimengung, die zum größten Teile aus Ellagsäure besteht.

Das amorphe „Chinesische Tannin“[2]) (aus den Blattgallen von Rhus semialata) ist einheitlicher. Es besteht aus einem Mol. Glucose und etwa 10 Molen Gallussäure, die sämtlich mit ihren Carboxylen in Esterbindung stehen, indem als alkoholische Komponenten dieser Estergruppen teils die fünf Hydroxyle der Glucose, teils die m-Hydroxyle der schon mit Glucose verbundenen Gallussäurereste dienen. Der einfachste schematische Ausdruck für die Konstitution dieses Gerbstoffes ist eine Glucose, deren fünf Hydroxyle mit je einer m-Digallussäure verestert sind (Penta-(m-Digalloyl)-glucose). Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß als Säurekomponenten auch längere Ketten von Polygallussäuren sowie einzelne Gallussäuren auftreten. Weiteres über die Konstitution wird im Abschnitt „optische Aktivität“ mitgeteilt.

Der amorphe Sumachgerbstoff[3]) (aus den Blättern von Rhus coriaria) enthält gebundene Gallussäure, Ellagsäure und wahrscheinlich auch Glucose; er dürfte somit dem türkischen Tannin nahe stehen; doch scheint er weniger Gallussäure als dieses zu enthalten.

Ellagengerbstoffe. Sehr zahlreiche Gerbstoffe enthalten Ellagsäure in hydrolysierbarer Bindung. Im Eichengerbstoff (siehe oben) ist die Ellagsäure esterartig an eine Carbonsäure gebunden, das gleiche dürfte auch bei anderen Vorkommen der Ellagsäure der Fall sein. Beim amorphen Gerbstoffe des Granatbaumes (Punica granatum[4]) scheint außer Ellagsäure nur Glucose am Aufbau beteiligt zu sein. Unentschieden ist, ob die Ellagsäure mit ihren Carboxylen mit Hydroxylen der Glucose verestert ist (der Gerbstoff wäre alsdann zu den Tanninen zu rechnen), oder ob die Glucose mit ihren 1-Hydroxyl in Glucosidbildung mit einem Hydroxyl der Ellag-

---

[1]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *47*, 2485 (1914); Dps. 329; E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1779 ff. (1918); *52*, 836 (1919); Dps. 368, 402.

[2]) Die sehr umfangreiche Literatur ist bei Freudenberg, l. c. zusammengestellt.

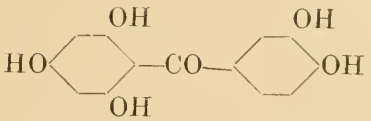
[3]) Löwe, Fr. *12*, 128 (1873); Günther, Diss. Dorpat 1871; Gschwendner, Diss. Erlangen 1906; Straus und Gschwendner, Z. Ang. *19*, 1124 (1906); Stenhouse, A. *45*, 11 (1843); Bolley, J. pr. *103*, 484 (1868); Stenhouse, Soc. *11*, 401 (1861).

[4]) Fridolin, Diss. Dorpat 1884; Rembold, A. *113*, 285 (1867).

säure steht. Die Ellagsäure ist ein in Wasser unlösliches Krystallmehl von schwach gelber Farbe und großer Beständigkeit.

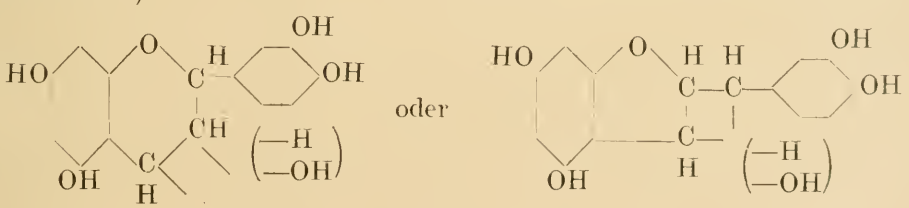
b) Kondensierte Gerbstoffe (mit zusammenhängendem Kohlenstoffgerüst).

Maclurin[1]) ist der einfachste Vertreter dieser Körperklasse. Es ist ein fahlgelbes Krystallpulver von der Konstitution eines Penta-oxybenzophenons.



Es wird aus dem Gelbholze gewonnen; die Synthese hat K. Hoesch ausgeführt.

Unter Catechinen[2]) werden farblose, krystallinische Phenole verstanden, die mit den Anthocyanidinen und Flavonfarbstoffen nahe verwandt sind und überaus leicht durch Selbstkondensation in amorphe, wasserlösliche Gerbstoffe und fast unlösliche „Gerbstoffrote" übergehen. Sie bilden die Stammsubstanzen technisch wertvoller Gerbstoffe, wie Gambir- oder Catechu-gerbstoff. Das Catechin selbst kommt in rechts- und linksdrehender Form, sowie als Racemat vor. Da es zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, existiert noch eine zweite, Epicatechin genannte Reihe (d-, l- und d,l-Epicatechin). d-Catechin findet sich im „Gambir", dem eingedickten Saft von Uncaria gambir, sowie im Rharbarber, im Mahagoniholze usw. l-Catechin befindet sich neben d,l-Catechin in „Catechu", dem Extrakte des Holzes von Acacia catechu. Das Catechin hat sehr wahrscheinlich die Konstitution[3])



es ist also das Reduktionsprodukt des Quercetins oder Cyanidins. Unter Wasseraustritt kondensiert sich das Catechin zu Catechugerbstoff und Catechurot, indem vermutlich das Carbinol-hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des Phloroglucinkernes austritt. Die Reaktion entspricht der Selbstkondensation des Salicylalkohols zu Saliretin. Catechin ist in kaltem Wasser

---

[1]) Hlasiwetz, Pfaundler, A. *127*, 352 (1863); Delffs, Denkschrift Chelius, Heidelberg 1862; A. G. Perkin und Cope, Soc. *67*, 943 (1895); Löwe, Fr. *14*, 118 (1875); Benedikt, A. *185*, 114 (1877); Ciamician und Silber, B. *27*, 1627 (1894); J. pr. *51*, 82 (1850); Weselsky, B. *9*, 216 (1876); Bedford und A. G. Perkin, Soc. *67*, 933 (1895); Perkin, Soc. *71*, 186 (1877); König und Kostanecki, B. *27*, 1994 (1894); Kostanecki und Lampe, B. *39*, 4014 (1906); *40*, 4910 (1907); Kostanecki und Tambor, B. *39*, 4022 (1906); K. Hoesch, B. *48*, 1122 (1911); K. Hoesch und Th. v. Zarzecki, B. *50*, 462 (1917).

[2]) Neueste Literatur: K. Freudenberg, B. *53*, 1416 (1920); Freudenberg, Böhme u. Beckendorf, *54*, 1204 (1921).

[3]) K. Freudenberg, B. *55*, 1734 (1922).

schwer löslich, in heißem leicht und krystallisiert mit Krystallwasser. Die Kalischmelze liefert Phloroglucin und Protocatechusäure.

Aromadendrin[1]) kommt in Eucalyptusarten vor. Es ist dem Catechin sehr ähnlich, gibt aber mit Eisenchlorid nicht wie dieses eine grüne, sondern eine purpurbraune Färbung. Durch Selbstkondensation bildet es Kinogerbstoff.

Colain und Colatein[2]), Bestandteile der Kolanuß, sind dem Catechin gleichfalls sehr ähnlich und zeigen eine grüne Eisenreaktion. Beide gehen so leicht in amorphen Gerbstoff über, daß aus Nüssen, die ohne vorherige Abtötung ihrer Enzyme getrocknet sind, keine krystallisierten Produkte gewonnen werden können.

Das Gleiche ist am Cacaol[3]), einem Catechin der Kakaobohnen, beobachtet worden.

Cyanomaclurin[4]), ein krystallisiertes Catechin aus Artocarpus, liefert bei der Kalischmelze Phloroglucin und β-Resorcylsäure. Die Eisenchloridreaktion ist violett. Mit Säure verharzt es wie Catechin zu einem Gerbstoffrot.

Der amorphe Quebrachogerbstoff[5]) (aus Schinopsis) verhält sich in vielen Punkten wie die amorphen, mehr oder weniger wasserlöslichen Kondensationsprodukte der Catechine, enthält aber außer dem Reste der Protocatechusäure einen Resorcinring; der Gerbstoff ist ein Gemisch verschiedener Kondensationsstufen und löst sich in Aceton und Essigäther.

Auch der amorphe Pistacia-Gerbstoff[6]) (Pistacia lentiscus) dürfte das Kondensationsprodukt eines catechinartigen Stammkörpers sein. Mit Säuren erhitzt kondensiert er sich weiter zu einem Gerbstoffrot, das in der Kalischmelze in Phloroglucin und Gallussäure zerfällt.

Der Eichengerbstoff[7]) (in allen Teilen der einheimischen Eiche) ist, wie schon auseinandergesetzt, das Depsid der Ellagsäure mit einer amorphen Carbonsäure von Gerbstoffeigenschaften. Er geht nicht wie die Catechine mit verdünnten Säuren in Gerbstoffrote über, aber seine beim Lagern und unter der Einwirkung von Enzymen entstehenden Oxydationsprodukte verwandeln sich um so leichter in solche „Rote". Über die Konstitution der Carbonsäure kann nur so viel als festgestellt gelten, daß sie ein oder mehrere Carboxyle enthält und unter den Bedingungen der Hydrolyse oder der Kalischmelze nicht wie die bisher beschriebenen Gerbstoffe definierte Spaltstücke liefert. Die Löslichkeit sowohl des Ellagsäure-haltigen wie -freien Gerbstoffes ist von den übrigen Gerbstoffen unterschieden: Aceton und Essig-

[1]) Smith und Maiden, P. J. [4], *1*, 261 (1895); Am. Journ. Pharm. *67*, 575 (1895); Smith, Am. Journ. Pharm. *68*, 679 (1896); C. *1897*, I, 170, 611; J. Ind. *15*, 787 (1896); Journ. Pharm. Chim. [6], *5*, 109 (1897); Jahresber. d. Pharm. *55*, 117 (1895); *56*, 150 (1896).

[2]) Goris, C. r. *144*, 1162 (1907); B. phrm. Ges. *18*, 345 (1908); Goris und Fluteaux, Bull. sc. Pharmacol. *17*, 599 (1910); Goris, ebenda, *18*, 138 (1912).

[3]) Ultée und van Dorssen, Cultuurgids 1909, 2. Teil, Nr. 12; Mededeel. van het Algemeen Proefstation op Java, 2. Serie, Nr. 33.

[4]) Perkin und Cope, Soc. *67*, 937 (1895); Perkin, Soc. *87*, 715 (1905).

[5]) Neueste Arbeiten: Einbeck und Jablonski, B. *54*, 1084 (1921); L. Jablonski und H. Einbeck, Collegium *1921*, 818; Dieselben, Ledertechn. Rundschau *13*, Nr. 6 (1921).

[6]) Perkin und Wood, Soc. *73*, 376 (1898).

[7]) Freudenberg und Vollbrecht, l. c.

äther lösen nur Spuren. Dieselbe Gerbstoffart ist in der Edelkastanie[1]) festgestellt, ähnliche Gerbstoffe scheinen sehr verbreitet zu sein.

Die unzähligen übrigen Gerbstoffe sind zu wenig erforscht, als daß sie hier angeführt werden könnten.

B. Analytischer Teil.

1. Nachweis und Kennzeichnung.

Assoziationsverbindungen. Die Phenole haben eine ausgeprägte Neigung, sich mit Stickstoffbasen zu vereinigen. Aus der Unzahl solcher Additionsprodukte[2]) seien hier angeführt die Verbindungen des Phenols und Hydrochinons mit Äthylendiamin, Hexamethylentetramin, Anilin und Toluidin; ferner die Verbindung des Phenols mit Harnstoff und Chinin; weiter die krystallinischen Additionsprodukte von Pyrogallol, Phloroglucin und Catechin mit Coffein, schließlich des Catechins mit Brucin. Die beiden letzten Verbindungen sind bereits krystallinische Beispiele für die amorphen Alkaloidfällungen zahlreicher Gerbstoffe. Die hochmolekularen Gerbstoffe liefern selbst mit einfachen Basen wie Pyridin, Chinolin und Antipyrin in verdünnter, wässeriger Lösung schwerlösliche amorphe Niederschläge.

Mit Sauerstoffverbindungen geben die Phenole gleichfalls Assoziationsverbindungen. Die zahllosen Hydrate können hierhin gerechnet werden. Baeyer und Villiger[3]) haben die Vereinigung von Resorcin bzw. Hydrochinon mit Cineol, Oxalester, Zimtaldehyd, Dimethylpyron, Amylenhydrat und Trimethylcarbinol festgestellt; diesen krystallinischen Beispielen reihen sich an die amorphen Fällungen des Tannins mit Veratrumaldehyd, Vanillin, Salicylaldehydmethyläther, Zimtaldehyd, Dimethylpyron[4]), vielen Glucosiden[5]), Enzymen[5]) und Stärke[6]).

Die Verbindungen der Phenole und Gerbstoffe mit Amiden und Proteinen schließen sich den obengenannten Assoziationsverbindungen eng an. Phenol krystallisiert mit Harnstoff und fällt Gelatine, Gallussäuremethylester, der bereits als Gerbstoff bezeichnet werden kann und Gelatine fällt, liefert schwerlösliche Krystalle mit Glykokollanhydrid[7]). Das letztere, sowie Diäthylharnstoff und Asparagin geben mit Tannin in der Kälte Fällungen[4]). Starke Tanninfällungen geben Benzamid und Phenoxyacetamid[4]). Die Fällung der Gerbstoffe mit Leim- oder Gelatinelösung zeigt je nach dem verwendeten Gerbstoffe alle Abstufungen von verhältnismäßig leichter Löslichkeit bis zur gänzlichen Unlöslichkeit. Im allgemeinen werden gleiche Mengen Gelatine und Gerbstoff, beide in 0,5%iger Lösung, zusammengebracht. Unter diesen Umständen erzeugen Gallussäuremethylester und Protocatechualdehyd Niederschläge, während die zugehörigen Säuren nicht reagieren. Deutlicher wird der Niederschlag, wenn man eine kleine Probe in einer 0.5%igen

[1]) K. Freudenberg und H. Walpuski, B. *54*, 1695 (1921).

[2]) A. Baeyer und V. Villiger, Ber. *35*, 1201 (1902); A. Regenbogen. Pharm. Weekbl. *55*, 1126 (1918); Chem. Zentralbl. *1918*, II, 624; K. Freudenberg. Collegium *1921*, 353. [3]) l. c. [4]) Freudenberg, Collegium *1921*, 353.

[5]) Vgl. Ullmann, Encyklopädie der Techn. Chemie, Bd. *11*, S. 89 (1922); R. Willstätter und A. Pollinger, A. *430*, 282 (1923).

[6]) Tollens, Kurz. Handb. d. Kohlenhydrate, 3. Aufl., S. 525 (1914).

[7]) Freudenberg, unveröffentlicht.

Gelatinelösung heiß aufnimmt und und abkühlt. Gallussäure erzeugt nur in starker Leimlösung eine Fällung: Wird eine kleine Probe mit einer 10%igen Gelatinelösung übergossen, heiß gelöst und abgekühlt, so entsteht eine dicke, weiße, zähe Abscheidung. p-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure, Pyrogallolcarbonsäure und Chlorogensäure verhalten sich ebenso.

Wenn Gummi arabicum der Gallussäure beigemengt ist, das für sich allein ebensowenig wie Gallussäure einen Niederschlag mit verdünnter Leimlösung bildet, tritt Leimfällung ein[1]). In Gegenwart von Kochsalz werden Gallussäure und Chlorogensäure schon von verdünnter Leimlösung gefällt. Tannin wird von Hexamethylentetramin in Gegenwart von Chlorcalcium gefällt[2]), und schließlich nimmt die Fällbarkeit des Tannins durch Gelatine mit dem Aschengehalt der letzteren ab[3]). Deshalb fällen Gelatinepräparate verschiedener Darstellung ungleiche Tanninmengen[4]). Die Leimfällung entsteht entsprechend dem isoelektrischen Punkte der Gelatine nur bei schwach saurer Reaktion und nie bei alkalischer[5]); sie ist in heißem Wasser etwas löslich. Alkohol löst aus der Leimtanninfällung fast den ganzen Gerbstoff heraus[6]).

Metallsalze. Als mehrwertige Phenole lassen sich die Gerbstoffe durch zahlreiche Metalle niederschlagen. Die Natriumsalze sind im allgemeinen leicht löslich. Durch Ammonium- oder Kaliumcarbonat werden dagegen zahlreiche Gerbstoffe gefällt. Die Reaktion läßt sich zur Abscheidung von Gerbstoffen verwenden. Am besten werden die Kaliumsalze — allerdings häufig acetathaltig — durch Fällen der alkoholischen Gerbstofflösung mit alkoholischem Kaliumacetat bereitet. Diese Reaktion hat gleichfalls präparative Bedeutung erlangt, da sich viele dieser Salze in warmem Wasser lösen und in der Kälte wieder ausfallen. Catechin wird durch alkoholisches Kaliumacetat nicht gefällt[7]).

Nach Perkin[8]) bilden viele Phenole schwerlösliche krystallinische Kaliumsalze. Die Fällbarkeit zahlreicher Gerbstoffe durch Kaliumverbindungen hat demnach gleichfalls eine Analogie bei den einfachen krystallinischen Typen.

Die übrigen Metalle bilden Niederschläge, die meistens nahezu unlöslich sind. Die amorphen Metallsalze der Gerbstoffe sind in ungezählten Fällen analysiert worden, ohne daß damit die Gerbstoffchemie um eine wesentliche Erkenntnis bereichert worden wäre. Die Niederschläge sind gewöhnlich nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt.

Die Erdalkalihydroxyde geben starke, meist gefärbte Fällungen, die sich gewöhnlich an der Luft oxydieren[9]). Von den übrigen Metallfällungen haben vornehmlich die des Bleies präparative Bedeutung erlangt. Das Metall kommt in Form seiner Acetate zur Verwendung. Die Bleisalze bilden voluminöse, flockige Niederschläge und sind meist in Essigsäure löslich.

Da bei der Fällung, auch wenn basisches Acetat verwendet wird, stets Essigsäure in Freiheit tritt, bleibt die Ausfällung häufig unvollständig. Es

[1]) Pelletier, A. ch. [1], *87*, 106 (1813); J. H. Yocum, T. A. Faust und G. A. Riker, Collegium *1910*, 410; C. *1910*, II, 1634.

[2]) Österr. Pat. 81230, C. *1921*, II, 34. [3]) Wood, C. *1909*, I, 385.

[4]) Wood und Trotmann, Z. Ang. *19*, 208 (1906).

[5]) Vgl. z. B. L. Michaelis und H. Davidson, Bi. Z. *54*, 326 (1913).

[6]) Trunkel, Bi. Z. *26*, 458 (1910).

[7]) A. G. Perkin und Yoshitake, Soc. *81*, 1164 (1902).

[8]) Perkin, Soc. *75*, 433 (1899). [9]) Vgl. Kapitel: Farbenreaktionen.

ist dann nötig, die freiwerdende Essigsäure durch Kochen mit Bleicarbonat abzustumpfen. Kochen mit Bleicarbonat allein, auch wenn es frisch gefällt ist, führt nicht sicher bis zur völligen Entgerbung, d. h. bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion im Filtrat.

Neuerdings hat Thallium Verwendung gefunden[1]), dessen Gerbstoffsalze, was die Löslichkeit anbelangt, etwa zwischen denen des Kaliums und des Bleies stehen.

Brechweinsteinlösung fällt viele Gerbstoffe. Fehlingsche Lösung wird reduziert. Soll eine Gerbstofflösung auf Zucker geprüft werden, so muß vorher aller Gerbstoff bis zum Verschwinden der Eisenfärbung entfernt sein.

Farbenreaktionen mit Metallen. Alkalische Gerbstofflösungen sind stets gelb oder braun gefärbt. Meistens verstärkt sich die Farbe durch Oxydation an der Luft zu Braunschwarz oder Dunkelgrün. Die Hydroxyde der Erdalkalimetalle erzeugen bräunliche, blaue, grüne oder rote Fällungen.

Charakteristischer sind jedoch die Farbenreaktionen mit Ferrisalzen. Die reinsten Farben werden in Alkohol erhalten. Liegt ein Pyrogallolderivat vor, so genügt es, einige Milligramme in 10 ccm Alkohol zu lösen und sehr vorsichtig verdünnteste alkoholische Eisenchloridlösung zuzusetzen. Die Färbung ist rein kornblumenblau. Ein Überschuß von Eisenchlorid ist sorgfältig zu vermeiden, weil die blaue Lösung durch die gelbe Farbe des Eisenchlorides einen Stich ins Grünliche erhalten kann. Blaue Färbung liefern außer den Pyrogallolderivaten noch zahlreiche andere Phenolabkömmlinge, z. B. Vanillin, Gentisinsäure, Morphin.

Die sogenannten eisengrünenden Gerbstoffe zeigen schwächere Farbtöne, die durch Pyrogallolderivate leicht verdeckt werden können, selbst wenn diese nur in geringer Menge beigemischt sind. Infolgedessen herrscht viel Unsicherheit in der Beurteilung der Farben (z. B. beim Rindengerbstoff von Quercus robur), und es ist nicht zulässig, die Farbenreaktion für eine Gruppeneinteilung maßgebend zu machen. Aromadendrin und der von ihm sich ableitende Kinogerbstoff geben eine rotbraune Färbung mit Ferrisalz.

Ammoniummolybdat bildet mit vielen Phenolen in wässeriger Lösung starke Färbungen. Gallussäurederivate färben sich tief granatrot. Auch die wässerige Lösung der Vanadinsäure und ihres Ammoniumsalzes ist zu Farbenrekationen empfohlen worden.

Zum Nachweis von freier Gallussäure neben gebundener dient die von Sidney Young[2]) entdeckte Cyankalireaktion. Einige Tropfen der zu prüfenden Lösung werden im Reagensglase mit 1—2 ccm einer nicht zu verdünnten wässerigen Cyankalilösung versetzt. Bei der Gegenwart der geringsten Menge von Gallussäure nimmt die Lösung eine schöne Rosafärbung an, die kurz darauf verblaßt und beim Schütteln wiederkehrt. Der Vorgang läßt sich viele Male wiederholen. Die Reaktion läßt sich für ganz bestimmte Zwecke noch empfindlicher gestalten, wenn ein Tropfen der Gallussäure-cyankalilösung auf Filtrierpapier gebracht wird. Die anfangs fast farblose Stelle wird rot, nach etwa 15 Sekunden ist der Höhepunkt

[1]) K. Freudenberg, B. *52*, 1238 (1919); K. Freudenberg und G. Uthemann, B. *52*, 1509 (1919).

[2]) S. Young, Ch. N. *48*, 31 (1883); G. Griggi, C. 1899, I. 454. Ähnlichen Zwecken dient die von W. Dudley (Am. *2*, 48 [1880]) empfohlene Reaktion mit Ammonpikrat.

erreicht. Das Rot verblaßt und macht einem kräftigen Schwefelgelb Platz. In dieser Ausführung ist die Reaktion geeignet, neben der Gallussäure die Gegenwart anderer Stoffe von ähnlicher, aber schwächerer und langsamer eintretender Farbenreaktion anzuzeigen, wie dies bei einer aus Chebulinsäure isolierten Säure der Fall ist[1]).

Tannin und alle anderen Verbindungen, die gebundene Gallussäure enthalten, zeigen, soweit es bisher bekannt ist, die Cyankalireaktion, im Reagensglas ausgeführt, nicht oder äußerst schwach. In dieser Form dient die Reaktion zur Unterscheidung von gebundener und freier Gallussäure. Auf dem Filtrierpapier ausgeführt, ist die Reaktion hierfür zu scharf, da die geringen Mengen der durch Hydrolyse während der Reaktion aus dem Tannin freiwerdenden Gallussäure zu der Annahme verleiten können, diese sei in freiem Zustande beigemengt.

Einzelne Reaktionen. Arsensäure bildet mit gewissen Phenolen komplexe Einwirkungsprodukte. Den krystallinischen Verbindungen der Arsensäure mit Brenzkatechin[2]) und Pyrogallol[3]) reihen sich die gallertigen Produkte an, die aus vielen Gerbstoffen mit alkoholischer Arsensäure gewonnen werden. Nach Walden[4]) wird eine 10%ige alkoholische Tanninlösung mit dem halben bis gleichen Volumen einer etwa 5%igen Lösung von Arsensäure in Alkohol versetzt. Die ganze, anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit koaguliert und stellt nach kurzer Zeit eine im Ansehen unveränderte, durchsichtige, glasartige Masse dar. Die Reaktion ist, wenn sie überhaupt eintritt, jedesmal von bestimmten Konzentrationen abhängig und wird zum Vergleich der Gerbstoffe untereinander und mit ihren synthetischen Nachbildungen verwendet[5]).

Kaliumbichromat erzeugt in den wässerigen Lösungen der Gerbstoffe teils Dunkelfärbung, teils dunkle, körnige Niederschläge. Auch Gallussäure, Hydrochinon, Brenzcatechin und Pyrogallol reagieren ähnlich; nicht dagegen Resorcin, Protocatechusäure und Phloroglucin[6]).

Bromwasser fällt die wässerige Lösung zahlreicher Gerbstoffe. Es scheint, daß die Reaktion vorwiegend mit denjenigen Gerbstoffen eintritt, aus denen bei der Kalischmelze Phloroglucin oder Protocatechusäure entsteht[7]). Gallusgerbstoffe der Tanninklasse geben diese Reaktion nicht.

Mit Formaldehyd und Salzsäure gekocht, bilden die gleichen Gerbstoffe einen Niederschlag. Diese von Stiasny[8]) eingeführte Reaktion geht auf Beobachtungen von Baeyer[9]) zurück. Gallussäuretannine geben diese Fällung nicht mit derselben Leichtigkeit[10]).

Fehlingsche Lösung wird von vielen Gerbstoffen reduziert[11]).

---

[1]) K. Freudenberg, B. *52*, 1241 (1919).

[2]) R. F. Weinland und J. Heinzler, B. *52*, 1316 (1919).

[3]) A. Sonn, B. *52*, 1701 (1919). [4]) Walden, B. *31*, 3173 (1898).

[5]) Walden, l. c.; E. Fischer und K. Freudenberg, B. *45*, 931 (1912). Dps. 281; E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1771. 1781 (1918), Dps. 360, 371.

[6]) Nickel, Diss. Jena 1888: Die Farbenreaktionen, 2. Aufl., Berlin 1890.

[7]) Ausnahme: Pistaciagerbstoff. Beim Maclurin und Catechin ist erwiesen, daß die Bromierung zuerst im Phloroglucinkern einsetzt.

[8]) Stiasny, Der Gerber *1905*, 186, 202.

[9]) A. Baeyer, B. *5*, 1096 (1872): vgl. Clauser, B. *36*, 106 (1903).

[10]) Vgl. Winther. Patente I, 553.

[11]) Lidforss, Bot. Zentralbl. *59*, 281 (1894).

Eine Reaktion, die gebundene Ellagsäure anzeigt, beruht auf der Anwendung von salpetriger Säure. In einer Porzellanschale werden zu mehreren Kubikzentimetern der sehr verdünnten wässerigen Lösung einige Krystalle Natrium- oder Kaliumnitrit und 3—5 Tropfen $n/_{10}$ Schwefel- oder Salzsäure gegeben. In typischen Fällen wird die Lösung augenblicklich rosen- oder karmoisinrot und geht dann langsam durch Purpur in Indigoblau über, während in anderen Fällen, wenn die Reaktion schwach ist oder durch andere Substanzen beeinflußt wird, die Endfarbe grün oder bräunlich ist. Bei Abwesenheit von gebundener Ellagsäure entsteht nur eine gelbe bis braune Färbung oder Fällung. Freie Ellagsäure wird nicht angezeigt[1]).

Goldchloridlösung wird durch Gerbstoffe zu einer roten Lösung von kolloidem Gold reduziert[2]).

Phloroglucinderivate, wie Phloretin, Hesperetin, Maclurin, Catechin und Cyanomaclurin geben die Salzsäure-Fichtenspanreaktion auf Phloroglucin. Flavonfarbstoffe[3]), sowie Phloracetophenon[4]) zeigen diese Reaktion nicht. Als Reagens auf Phloroglucin, Catechin und Catechinderivate empfiehlt Joachimowitz p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Schwefelsäure[5]).

Molekulargewicht. Gallussäure und 1-Galloyl-β-glucose[6]) haben in gefrierendem Wasser das normale Molekulargewicht. Über das Molekulargewicht der eigentlichen Gerbstoffe in Wasser ist nichts Zuverlässiges bekannt; sie sind in kaltem Wasser zu schwer löslich[7]). In gefrierendem Eisessig haben Maclurin[8]) und Rhabarbercatechin[9]) die erwarteten Werte ergeben, und die aus Chebulinsäure gewonnene Digalloylglucose zeigt in siedendem Aceton das normale Molekulargewicht (484[10]). Das gleiche scheint von der Chebulinsäure (Molekulargewicht 806?) behauptet werden zu können[10]). Wieweit diese Bestimmungsverfahren auf die höher molekularen Gerbstoffe angewendet werden dürfen, bleibt dahingestellt (vgl. F_2 509).

Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn die Hydroxyle der Gerbstoffe mit Alkyl- oder Acylgruppen besetzt sind. Bei derartigen Produkten synthetischer Herkunft ist die Gültigkeit der Raoultschen Gesetze bis zu Molekulargewichten von mehr als 4000 nachgewiesen worden[11]). An den Methyl-, Acetyl- und Benzoylderivaten von Maclurin und verschiedenen Catechinen wurde das Molekulargewicht mit Erfolg in gefrierendem Benzol, Äthylenbromid und Naphthalin bestimmt[12]).

---

[1]) Procter-Paessler, Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen S. 78 (Berlin 1901).

[2]) Seyda, Ch. Z. *22*, 1085 (1898); *23*, 90 (1899).

[3]) A. G. Perkin und Yoshitake, Soc. *81*, 1172 (1902); Perkin, Soc. *87*, 716 (1905). [4]) K. Hoesch, B. *48*, 1122 (1915). [5]) C. *1917*, II, 395.

[6]) Gilson, Bull. Acad. med. Belg. [4], *16*, 827 (1902).

[7]) Zum Beispiel Tannin, Ssabanejew, Ph. Ch. *6*, 88 (1890). Vgl. Freudenberg, Chem. d. nat. Gerbstoffe, S. 28, 94, 96, woselbst weitere Literaturangaben und Kritik der bisherigen Molekulargewichtsbestimmungen.

[8]) Ciamician und Silber, B. *27*, 1627 (1894).

[9]) Gilson, l. c. [10]) Freudenberg und Fick, B. *53*, 1728 (1920).

[11]) E. Fischer, K. Freudenberg und B. Helferich, B. *46*, 1136 (1913), Dps. 306.

[12]) Karnowski und Tambor, B. *35*, 2408 (1902); Kostanecki und Krembs, B. *35*, 2410 (1902); A. G. Perkin und Yoshitake, Soc. *81*, 1160 (1902); Ciamician und Silber, l. c.

Optische Aktivität weisen viele Gerbstoffe auf. Die Drehung ist vom Lösungsmittel stark abhängig. Auch die Konzentration übt bei einigen, z. B. dem chinesischen Tannin, einen starken Einfluß aus, der sich wenig in organischen Lösungsmitteln, aber sehr stark in Wasser geltend macht. So hat ein gutesPräparat dieses Gerbstoffes in 5%iger wässeriger Lösung eine spezifische Drehung von $+60^0$, in 1%iger Lösung über $+90^0$ und bei geringerer Konzentration eine noch höhere Drehung. Das chinesische Tannin enthält eine Beimengung, die bei der fraktionierten Fällung des Tannins mit Zinkacetat (nach Iljin[1]) in der einen Fraktion angereichert, in der anderen verringert wird. Die eine Fraktion hat in Wasser eine spezifische Drehung von weit über $+100^0$, die andere unter $+20^0$. In organischen Lösungsmitteln, in denen sich der Gerbstoff nicht kolloid löst, stimmen die spezifischen Drehungen dieser beiden Fraktionen nahezu überein. Welchen Einfluß der kolloide Zustand auf die Drehung ausübt, zeigt folgendes Beispiel: Quercitrin[2]) zeigt in Wasser (0,3 g in 100 g) die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -125^0$. Auf Zusatz von 0,3 g des inaktiven Spaltgerbstoffes aus Eichengerbstoff steigt die spez. Drehung der Quercitrins auf -160^0. In Alkohol dreht Quercitrin mit oder ohne Gerbstoffzusatz -74^0. Daraus ergibt sich, daß die spezifische Drehung in Wasser für Vergleichszwecke nicht herangezogen werden kann. Die Unterschiede, die sich zwischen dem chinesischen Tannin und den synthetischen Penta(m-digalloyl)glucosen in optischer Hinsicht zeigen, sprechen demnach nicht unbedingt gegen die Übereinstimmung dieser Präparate.

Da die meisten Gerbstofflösungen gelb gefärbt sind, muß mit einer starken monochromatischen Lichtquelle polarisiert werden. Am besten ist eine starke Quecksilberdampflampe, deren Licht durch eine Lösung von 15 g Kaliumbichromat, 3,5 g Kupfersulfat und 1 ccm Schwefelsäure in 300 ccm Wasser filtriert wird, so daß nur die gelben Linien (579 und 576 $\mu\mu$) durchfallen. Die Dicke des Lichtfilters wird so gewählt, daß im Spektroskop die grüne Quecksilberlinie stark zurücktritt. Stark gelb gefärbte Lösungen können im unfiltrierten Quecksilberlichte polarisiert werden, da sie nur die gelben Linien durchlassen.

Acidität. Als Phenolabkömmlinge sind die Gerbstoffe schwach sauer, der Säuregrad läßt sich durch Titration[3]) annähernd feststellen. Zur Titration kommen 20 ccm einer Lösung von 0,5 entwässertem Gerbstoff in 100 ccm Wasser. Sie wird mit $\frac{n}{40}$ Lauge derart ausgeführt, daß ein Tropfen der Lösung blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet und rotes gerade wahrnehmbar bläut. Zur Beobachtung ist volles Tageslicht nötig und kräftig gefärbtes, säure- bezw. alkalifreies Lackmuspapier. Das Ergebnis wird auf 1 g Substanz und $\frac{n}{10}$ Lauge umgerechnet (durch Multiplikation mit 2,5). Von den so erhaltenen Kubikzentimetern sind 0,6 ccm abzuziehen, die auf das vorhandene Wasser und die freien Phenolhydroxyle entfallen. Ist die so erhaltene Zahl

[1]) Iljin, B. *47*, 985 (1914). [2]) A. *429*, 303 (1922).

[3]) K. Freudenberg und E. Vollbrecht, H. *116*, 281 (1921); E. Fischer und K. Freudenberg, B. *45*, 922 und 931 (1912), Dps. 272, 281; E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1796 (1918), Dps. 387, K. Freudenberg, B. *52*, 182, 1242, 1245 (1919), Dps. 521; Freudenberg und Peters, B. *53*, 953 (1920); Freudenberg und Fick, B. *53*, 1728 (1920).

höher als 4 ccm, so gibt sie an, wieviele ccm $\frac{n}{10}$ Lauge nötig sind, um die Carboxyle von 1 g der Substanz abzusättigen. Bei einem Ergebnis von weniger als 4 ccm müssen höhere Korrekturen als 0,6 angebracht werden[1]). An carboxylhaltigen Gerbstoffen kann nach diesem Verfahren das Äquivalentgewicht festgestellt werden, vorausgesetzt, daß es 2500 nicht übersteigt. Die Messung ist auf 1—2% genau. Beachtenswert ist, daß Ellagsäure nach diesem Verfahren zwei Carboxyle anzeigt, ihre Laktonbindungen öffnen sich demnach auf der Stelle. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser wird die Säure in Glycerin gelöst, unmittelbar vor der Titration wird mit Wasser auf das vorgeschriebene Volum verdünnt.

Viele Gerbstoffe lassen sich wie die einfachen Phenole aus der mit Alkali neutralisierten wässerigen Lösung durch organische Lösungsmittel ausschütteln. Auf dieses Verfahren gründet sich die Reindarstellung der Galläpfeltannine und des Hamamelitannins. Andere Gerbstoffe, z. B. Chebulinsäure, werden unter diesen Umständen nicht an Essigäther abgegeben, obwohl die Säure an und für sich darin löslich ist. Dieses Verhalten wird durch die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe erklärt. Auch das Verhalten gegen Bicarbonat- und Natriumacetatlösung kann zur Beurteilung der Frage, ob eine freie Carboxylgruppe vorliegt oder nicht, herangezogen werden (Chebulinsäure).

Adsorption. Tierkohle und Baumwolle nehmen reichliche Mengen von Gerbstoffen auf. Geraspelte Haut bindet vorwiegend die lederbildenden, als Gerbstoffe im technischen Sinne zu bezeichnenden Phenolderivate. Aber auch Gallussäure wird durch Hautpulver in erheblichem Maße aufgenommen[2]).

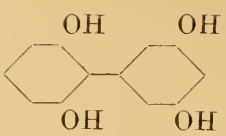
Die Leim- und Alkaloidfällungen der Gerbstoffe wirken auf überschüssigen Gerbstoff ihrerseits als Adsorptionsmittel. Alkohol löst aus der Leimtanninfällung fast den ganzen Gerbstoff heraus[3]). Besonders eignet sich fein verteilte Tonerde (z. B. „gewachsene Tonerde" nach H. Wislicenus, käuflich bei E. Merck), wenn Gerbstoffe aus einer Lösung entfernt werden sollen. Die Tonerde nimmt aber auch einfachere Phenolderivate, wie Gallussäure, auf. Stiasny hat gezeigt, daß Tonerde auch aus Eisessiglösung erhebliche Mengen Tannin und Quebrachogerbstoff aufnimmt[4]). Von besonderem Nutzen ist die Tonerde dann, wenn Gerbstoffe oder andere Phenolderivate aus Lösungen aliphatischer Oxyverbindungen entfernt werden sollen (Entgerbung). Während diese Phenole in Wasser völlig auf der Tonerde niedergeschlagen werden, bleiben Zuckerarten, Chinasäure usw. in Lösung.

Auch frisch geglühtes Magnesiumoxyd wird zur Entgerbung verwendet[5]).

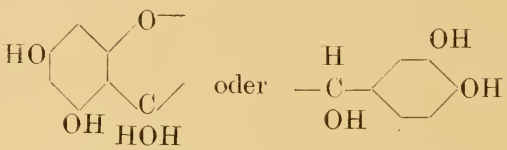
Selbstkondensation. Bereits einfache Phenole und Phenolderivate treten leicht zu mehrkernigen Gebilden zusammen unter Dehydrierung oder Wasseraustritt. Gallussäure wird durch Ferrisulfat, Gallussäureester in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff zum entsprechenden Diphenylderivat, der Ellagsäure oxydiert; unter Wasseraustritt kondensiert sich das Phloroglucin in Gegenwart von Säuren zu Phloroglucid:

---

[1]) K. Freudenberg und E. Vollbrecht, H. *116*, 281 (1921).
[2]) J. H. Yocum, T. A. Faust und G. A. Riker, C. *1910*, II, 1634.
[3]) Trunkel, Bi Z. *26*, 458 (1910).
[4]) Nach H. Franke, Die pflanzlichen Gerbstoffe, S. 43 (Magdeburg 1909).
[5]) Kohnstein, Collegium *1910*, 301 (C. *1910*, II, 1407).



Ähnliches widerfährt dem Maclurin. Diese Kondensationsprodukte sind krystallisiert und schwer löslich. Catechine verwandeln sich durch Erhitzen für sich oder in wässeriger Lösung, insbesondere in Gegenwart von Enzymen oder Säuren unter Wasseraustritt zunächst in lösliche amorphe Gerbstoffe, die in krystallisiertem Zustande zweifellos äußerst schwer löslich wären. Bei längerer Einwirkung gehen diese ersten Kondensationsprodukte in höhere amorphe, unlösliche Substanzen über, die meistens braunrot gefärbt sind (Gerbstoffrot, früher auch Phlobaphene genannt). Diese huminartigen Stoffe können chemisch natürlich sehr verschieden gebaut sein. Beim Catechin wird die Erscheinung der Gruppierung



zugeschrieben, sie ist demnach gleichzusetzen der unter denselben Bedingungen sich vollziehenden Verharzung des Salicylalkohols zu Saliretin. Da der Salicylalkohol das primäre Einwirkungsprodukt des Formaldehyd auf Phenol ist, läßt sich die Rotbildung aus Catechin mit der Kondensation der Phenole durch Formaldehyd vergleichen. Der Eichengerbstoff bildet selbst kein Rot, sondern scheidet bei der Einwirkung von Säuren neben unlöslicher Ellagsäure wenig kohlige Zersetzungsprodukte ab. Wenn aber der Gerbstoff zuvor den Enzymen der absterbenden Zelle ausgesetzt war (z. B. beim Trocknen der Eichenrinde), so wird er, wohl durch Oxydation, derart umgewandelt, daß er nunmehr überaus leicht in amorphes unlösliches Rot übergeht. Die krystallinischen Catechine der Kolanuß und Kakaobohne werden unter den gleichen Umständen völlig in amorphe Gerbstoffe und Rote übergeführt.

2. Gewinnung, Analyse.

Gewinnung. Grundsätzlich muß ein botanisch identifiziertes, einheitliches Material verwendet werden. Käufliche Extrakte oder im Handel befindliche Gerbstoffe sind nur zu brauchen, wenn der Gerbstoff krystallinisch abgeschieden werden kann. Vor der Extraktion müssen die Fermente durch kurzes Erhitzen oder Aufkochen des möglichst frisch geernteten Materials abgetötet werden. Gerbmaterialien, wie die käufliche Eichen- oder Fichtenlohe, sind zur chemischen Untersuchung ihrer Gerbstoffe unbrauchbar.

Häufig sind Gerbstoffe von verschiedenem Typus miteinander vermischt. Der Gerbstoff der Myrobalanen enthält einen Ellagengerbstoff und die Chebulinsäue, die der Tanninklasse angehört. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim türkischen Tannin. Aus chinesischem Rhabarber wurde außer gallussäurehaltigen Zuckerverbindungen Catechin isoliert. Glucoside verschiedener Art und Flavonfarbstoffe, die den Catechingerbstoffen sehr nahe stehen, sind fast stets die Beimengungen ungereinigter Gerbstoffe. Die Gegenwart von Flavonfarbstoffen wird erkannt an der kräftigen gelben

bis roten Farbe der Bleiniederschläge. Derivate der Kaffeesäure geben allerdings auch gelbe Bleiverbindungen. Als Beispiel für die Herausarbeitung von Farbstoff aus Gerbmaterial sei die Gewinnung von Myricetin aus Sumach erwähnt[1]).

Alle Extrakte müssen unter vermindertem Drucke eingedampft werden. Alkohole bewirken leicht Alkoholyse.

Gerbstoffe, die aus organischen Lösungsmitteln abgeschieden sind, müssen auf die im Abschnitte „Analyse" beschriebene Weise davon befreit werden. Damit die wässerigen Lösungen nicht schimmeln, müssen sie mit etwas Toluol, Xylol oder Chloroform umgeschüttelt werden, sobald sie zur Extraktion oder Krystallisation längere Zeit stehen bleiben.

Chlorogensäure. Die Säure findet sich in den Kaffeebohnen vor als Monokaliumsalz, das mit 1 Mol. Coffein verbunden ist[2]), und wird in dieser Form isoliert[3]). Grüner Kaffee wird zur Zerstörung der Fermente einige Stunden auf 100° erhitzt: dies geschieht zweckmäßig im Vakuum, weil er sich entwässert leicht zerkleinern läßt. Die gemahlenen Bohnen werden mit kaltem, zur Sterilisation mit etwas Chloroform versetztem Wasser perkoliert. Der Auszug wird unter vermindertem Druck auf 20 ccm eingeengt, die Lösung nach 12 Stunden filtriert und im Vakuum zum sehr dicken Sirup eingedampft, der erst in der Wärme, dann bei Zimmertemperatur mit so viel Alkohol versetzt wird, daß die Lösung bei 0° eben noch klar bleibt. Nach zweitägiger Aufbewahrung im Eisschrank wird abgesaugt, scharf ausgepreßt, zweimal aus 50%igem Alkohol und dreimal aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert; bei der ersten Krystallisation aus Wasser empfiehlt sich die Zuhilfenahme von Tierkohle. Die Ausbeute beträgt bis zu 3%. Zur Entfernung des Coffeins wird die Lösung des Salzes in 2—3 Teilen Wasser in der Wärme achtmal mit dem doppelten Volumen Chloroform ausgeschüttelt, wenn nötig filtriert und mit der berechneten Menge 5 n Schwefelsäure versetzt. Die Chlorogensäure krystallisiert auf Eis in 24 Stunden aus und wird mehrmals aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert, wobei einmal Tierkohle verwendet wird. Ausbeute 1—2% der Kaffeebohnen.

1-Galloyl-β-Glucose (Glucogallin). Rhabarber wird mit kaltem Aceton erschöpft und die Lösung eingedampft, bis sie eine Dichte von 1.000 hat. Unter starkem Schütteln wird in kleinen Portionen das halbe Volum eines hälftigen Gemisches von Aceton und Äther zugesetzt, dann Äther allein (etwa 1 Volum), bis der anfangs voluminöse Niederschlag sich klebrig absetzt. Derselbe enthält hauptsächlich Glucoside von Methyloxyanthrachinonen. Die abgegossene Lösung wird stark eingeengt und durch Zusatz von Aceton wieder auf das spezifische Gewicht 1.000 gebracht. Zu dieser Lösung wird vorsichtig 1 Volum eines Gemisches von 1 Teil Aceton und 2 Teilen Benzol gegeben, dann 1 Volum reines Benzol. Der ölige Niederschlag enthält Glucogallin, das durch Lösen in Aceton und Fällung mit Benzol zur Krystallisation gebracht wird[4]).

Digalloylglucose[5]). Die Lösung von 200 g wasserfreier Chebulinsäure in 8 l Wasser wird in 5 Teilen 22 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann im Laufe von 4 Stunden auf dem Wasserbade auf 500 ccm eingedampft und im Extraktionsapparate mit Äther von der Hauptmenge der Gallussäure befreit. Darauf wird auf das halbe Volumen eingedampft und der Rest der Gallussäure bis zum Nachlassen der Cyankaliumreaktion entfernt. Die Lösung bleibt 8 Tage bei 0° stehen und setzt 77 g Digalloylglucose (65 g wasserfrei) ab. Die Lösung von 20 g Rohprodukt in 300 ccm warmem Wasser wird abgekühlt, mit Thalliumbicarbonatlösung nahezu neutralisiert, filtriert und im Vakuum zum dünnen Sirup eingeengt. Dieser wird mit neutralem Essigäther erschöpft und der Essigäther unter vermindertem Druck verjagt, zuletzt nach Zugabe von Wasser. Der Gerbstoff krystallisiert aus Wasser in farblosen, feinen Nädelchen (15 g).

Hamamelitannin[6]). 20 kg grobgemahlene Rinde werden mit kaltem Aceton erschöpft. Die Extrakte werden vorsichtig, zuletzt bei Unterdruck, auf 4 l eingeengt.

---

[1]) A. G. Perkin und Allen, Soc. *69*, 1299 (1896).
[2]) Payen, A. ch. [3], *26*, 108 (1849).
[3]) K. Freudenberg, B. *53*, 32 (1920).
[4]) Gilson, l. c.
[5]) K. Freudenberg, B. *53*, 1730 (1920).
[6]) Unveröffentlicht.

Die Lösung wird bei vermindertem Druck (A. *429*, 290 [1922]) mit Benzol extrahiert, bis dieses farblos abläuft. Das Benzol entfernt große Mengen dunkelgefärbter Harze und fettiger Substanzen. Das der extrahierten Flüssigkeit noch anhaftende Benzol wird bei Unterdruck abgedampft. Nunmehr wird die schwarze, sirupöse Lösung bis zu 140 Stunden bei Unterdruck mit Essigester extrahiert. Um eine allzulange Berührung des Hamameli-Tannins mit dem Essigester zu vermeiden, wird das den Extrakt enthaltende Gefäß nach je 20 Stunden ausgewechselt; der letzte, 20stündige Extrakt darf bei der im folgenden beschriebenen Aufarbeitung keine Krystallisation von Hamameli-Tannin mehr liefern. Die Extrakte werden im Vakuum eingeengt, mit Wasser versetzt und wiederum zur Entfernung der letzten Spuren des Essigäthers konzentriert, alsdann vereinigt und mit Wasser auf 3 l verdünnt. Man gibt unter gelindem Erwärmen so lange Talk in kleinen Portionen zu, bis sich dieser nicht mehr anfärbt, und eine filtrierte Probe keine Trübung mehr zeigt. Nach der Filtration wird tropfenweise 10%ige Bleiacetatlösung zugesetzt, bis auf den anfangs ausfallenden, sehr dunkeln Niederschlag hellgelbe Fällungen folgen. Dazu sind 30—40 ccm nötig. In dem Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme das Blei gefällt. Die filtrierte Lösung wird bei Unterdruck zum dünnflüssigen Sirup eingeengt, der meist über Nacht zum Krystallbrei erstarrt. Durch Rühren wird die Krystallisation beschleunigt, die erst nach 4—6tägigem Stehen auf Eis beendet ist. Das Krystallisat wird so lange mit Eiswasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Mutterlaugen enthalten noch geringe Mengen von Hamameli-Tannin. Sie werden mit der letzten, nicht mehr krystallisierenden Essigesterfraktion vereinigt, bis zur Konsistenz der konzentrierten Schwefelsäure eingeengt, und erneut 20 Stunden mit Essigäther extrahiert. Bei der Aufarbeitung wird noch eine geringe Krystallisation erhalten. Der Gerbstoff ist eine weiße, im Wasser klar und farblos lösliche Krystallmasse. Die Ausbeute an Krystallwasser-freiem Material beträgt 260 g, d. i. 1,3% der Rinde.

Das Rohprodukt wird zunächst 3mal aus 30 Teilen Wasser umkrystallisiert (impfen!), im Vakuumtrockenschrank entwässert, in der 3—4fachen Menge trockenen Acetons gelöst und mit Benzol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einigen Stunden wird die überstehende, klare Lösung durch ein trockenes Filter vom Bodensatz abgegossen, das organische Lösungsmittel bei Unterdruck verjagt, und der Rückstand aus 30 Teilen Wasser krystallisiert. Der Bodensatz, der noch eine erhebliche Gerbstoffmenge enthält, wird nochmals auf die gleiche Weise behandelt.

Acertannin siehe A. G. Perkin und Y. Uyeda, Soc. *121*, 66 (1922)[1]).

Chebulinsäure. Nach Paessler und Hoffmann werden 120 g feingemahlene, entkernte Myrobalanen in mehreren Teilen in der Kochschen Auslaugevorrichtung[2]) mit kaltem Wasser zu insgesamt 8 l ausgelaugt und sofort durch Berkefeld-Filterkerzen filtriert. Die Krystallisation beginnt schon nach wenigen Stunden. Die Lösung bleibt 5—6 Tage vor Keimen geschützt stehen, die Ausscheidung wird mit kaltem Wasser gewaschen und mit 60%igem Alkohol bei 50—60° ausgelaugt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft, in Wasser gegossen und die abgeschiedene Säure mehrmals vorsichtig aus Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt bis zu 4%.

Türkisches Tannin. Zerkleinerte Aleppgogallen werden mit Wasser angerührt und dann mehrmals in der Kälte ausgezogen. In einer Probe der vereinigten, trüben Lösungen wird durch Titration der Säuregehalt festgestellt, dann werden sie im Vakuum zum Sirup eingeengt, mit der berechneten Menge festem Natriumbicarbonat versetzt und sofort mit Essigäther in mehreren Portionen ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden mehrere Male mit Wasser gewaschen und unter geringem Druck ungefähr auf das Gewicht der angewendeten Gallen eingeengt. Dann wird mit dem vierfachen Volumen Äther gefällt, der Äther abgegossen und der Gerbstoff unter vermindertem Druck nach Zugabe von Wasser eingedampft. Der Sirup wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und geht dabei in eine spröde Masse über.

Chinesisches Tannin. Ausgesuchte chinesische Zackengallen werden aufgebrochen, von den Insektenresten befreit, zerkleinert und wie Aleppogallen auf Tannin verarbeitet.

---

[1]) nach Abschluß des Manuskriptes erschienen.

[2]) Dinglers Journal, *267*, 513 (1888); Procter-Paessler, Leitfaden für gerbereichemische Untersuchung, 105 (Berlin 1901); J. Paessler, Das Verfahren zur Untersuchung der pflanzlichen Gerbemittel. Deutsche Gerberschule. Freiberg 1912, S. 7.

Maclurin. Nach Hlasiwetz und Pfaundler[1]) wird das geraspelte Holz 2—3mal mit Wasser ausgekocht, das Filtrat auf die Hälfte des Gewichtes des angewendeten Holzes eingeengt und nach mehreren Tagen vom ausgeschiedenen Morin getrennt. Nach weiterer Konzentration beginnt die Abscheidung des Maclurins, die durch Zugabe von etwas Salzsäure, in der der Gerbstoff schwer löslich ist, vervollständigt wird. Er wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, in sehr verdünnter Essigsäure gelöst und mit Bleiacetat versetzt, solange sich noch kein Bleiniederschlag bildet. Durch Schwefelwasserstoff wird außer dem Blei eine stark gefärbte Verunreinigung niedergeschlagen, das Filtrat liefert nunmehr eine sehr hellgelbe Krystallisation von Maclurin.

d-Catechin. Gambir wird gepulvert, feingesiebt, mit dem gleichen Gewicht Sand verrieben und 20 Stunden mit Äther extrahiert[2]). Alsdann wird erneut zerrieben und wieder extrahiert. Der Verdampfungsrückstand wird in heißem Wasser aufgenommen, mit wenig Bleiacetatlösung in Portionen versetzt, bis der mit jeder Portion entstehende Niederschlag hell ausfällt, filtriert, mit Schwefelwasserstoff entbleit und der Krystallisation überlassen. Die Ausbeute beträgt bis 20%. Das Produkt muß fast farblos sein, in Alkohol keine spezifische Drehung, in wässerigem Aceton (1 : 1 Gew.-Teil) eine solche von $+17^0$ zeigen (auf wasserfreie Substanz bezogen, in etwa 10%iger Lösung). Das Acetylderivat schmilzt bei 132° (korr.) und zeigt in 10%iger Lösung in Acetylentetrachlorid $[\alpha]_D = +40{,}6^0$.

d,l-Catechin[3]). Pegu-Catechu von möglichst erdigem Bruche wird wie Gambir extrahiert. Das Rohprodukt (bestenfalls 6%) besteht aus l-Catechin, das in Alkohol nicht dreht, d,l-Catechin, d,l-Epicatechin und l-Epi-Catechin, das in Alkohol nach links dreht (70°). Es wird aus Wasser umkrystallisiert, bis die Drehung in Alkohol verschwindet, dann in wässerigem Aceton (1 : 1 Gew.-Teil) polarisiert und mit so viel d-Catechin vermischt, daß die Drehung aufgehoben wird. Alsdann wird aus Wasser umkrystallisiert. Das d,l-Catechin ist etwas schwerer in Wasser löslich als seine aktiven Komponenten. Das Acetylderivat schmilzt bei 165° (korr.).

l-Epicatechin[4]) wird aus der Mutterlauge des Rohcatechins aus Pegu-Catechu erhalten.

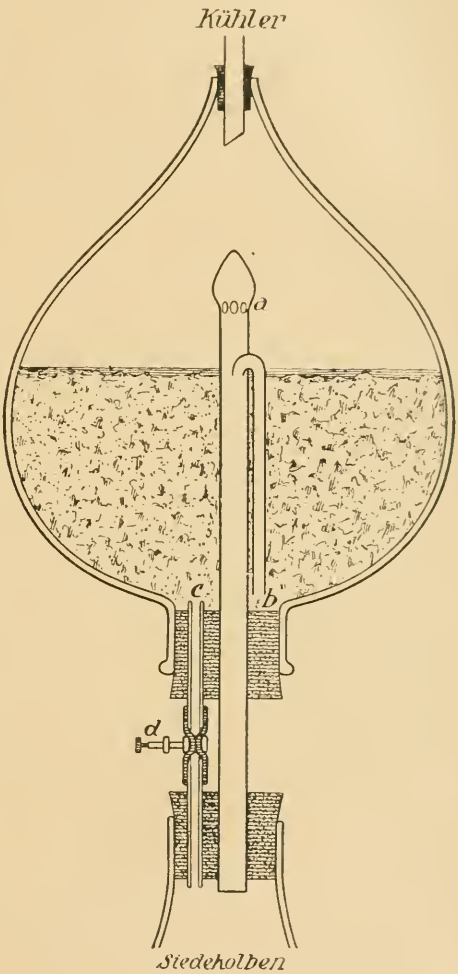


Abb. 26.

d,l-Epicatechin[4]). 20 g d,l-Catechin werden im Wasserstoffstrome 24 Stunden in 500 g gesättigter Kochsalzlösung gekocht. Nach Extraktion mit Äther im Flüssig-

[1]) A. *127*, 352 (1863).

[2]) Nach Freudenberg und Purrmann läßt sich die Extraktion mehrerer kg-Chargen mit Hilfe eines zerbrochenen 5 l-Scheidetrichters ausführen. Das neben der Siederöhre durch die Gummistopfen geführte Rohr mit Gummischlauch und Quetschhahn dient dazu, nach beendeter Extraktion den Äther abzulassen. Die Apparatur liefert C. Kramer, Friedrichstraße 15, Freiburg i. B. Vgl. B. *55*, 1739 (1922).

[3]) K. Freudenberg, B. *54*, 1204 (1921).

[4]) Freudenberg und Purrmann, B. *56*, (1923).

keitsextraktionsapparat wird in 20 ccm Wasser aufgenommen und das nach 24 Stunden ausgefallene d,l-Catechin entfernt. Die Mutterlauge wird, wie beim d-Catechin beschrieben, mit Bleiacetat gereinigt und auf 5—10 ccm eingeengt. Neben leichtem, durch Schwemmen entfernbaren d,l-Catechin fällt jetzt in dicken, körnigen Krystallen das d,l-Epi-Catechin. Die Mutterlauge gibt noch eine weitere Krystallisation. Ausbeute unter 1 g.

Eichengerbstoff[1]). 20 kg junge, weiche Triebe wurden 2—3 Stunden nach der Ernte in einem Kupferkessel in 50 l kochendes Wasser eingetragen und unter Umrühren 10 Minuten im Sieden gehalten. Die Flüssigkeit wird durch ein Haar- oder Kupferdrahtsieb abgeseiht, und der Rückstand noch zweimal mit lauwarmem Wasser nachbehandelt. Nach dieser Operation geben die Triebe bei längerer Extraktion mit heißem Wasser nur noch Spuren von mit Bleiacetat fällbaren Substanzen ab. Die vereinigten, trüben Auszüge werden noch warm mit einem Überschuß von wässeriger Bleiacetatlösung versetzt. Der Bleiniederschlag setzt sich innerhalb 24 Stunden gut ab. Nach dieser Zeit wird die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert und das Bleisalz auf Filterpressen zu einem festen Kuchen zusammengepreßt. In dieser Form ist dasselbe nach Zusatz von Toluol unter Luftabschluß im Dunkeln monatelang haltbar. 20 kg frische Triebe ergeben etwa 2,5—3 kg solcher Bleipaste. Das Bleisalz wird in kleinen Portionen mit viel Wasser angerieben und mit sehr verdünnter Schwefelsäure in gelindem Überschuß kalt zerlegt. Vom abgeschiedenen Bleisulfat wird filtriert und das Filtrat von neuem mit einem Überschuß von Bleiacetatlösung versetzt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Dekantieren mit sehr viel Wasser gut ausgewaschen und in gleicher Weise wie zuerst zerlegt. Aus dem Filtrat vom Bleisulfat wird die überschüssige Schwefelsäure mit Bariumhydroxydlösung entfernt, wobei ein Überschuß an Bariumhydroxyd peinlich zu vermeiden ist. Dem Filtrat vom Bariumsulfat wird so lange Bleiacetatlösung in kleinen Portionen zugegeben, bis der jeweils entstehende Niederschlag rein gelb gefärbt ist. Das überschüssige Blei wird mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat im Vakuum eingeengt, bis die Lösung etwa 10—20%ig ist. Sie wird im Vakuumextraktionsapparat nach Dakin[2]) mit Essigäther ausgezogen, bis der Essigäther nur noch schwach gefärbt übergeht (ca. 24 Stunden). Dann wird die wässerige Schicht von etwas Ellagsäure filtriert und durch Vakuumdestillation vom gelösten Essigäther befreit. Alsdann wird mit Essigsäuremethylester bei 200 mm Druck und einer Badtemperatur von 35° extrahiert (64 Stunden), bis der überlaufende Ester nur noch hellgelb ist. Die tiefdunklen Esterauszüge werden im Vakuum verdampft, die Rückstände mit Wasser aufgenommen und erneut eingeengt. Der Essigesterauszug setzt reichliche Krystallisationen von Quercetin und Ellagsäure ab, gelöst bleibt Gerbstoff. Im Methylesterauszug ist die Hauptmenge des Eichengerbstoffes enthalten, freie Ellagsäure läßt sich darin nicht nachweisen. Die Ausbeute aus dem Methylesterextrakt beträgt etwa 200 g exsiccatortrockenen Gerbstoffes (180 g wasserfrei); das ist etwa die Hälfte des gesamten Gerbstoffes der Eichentriebe.

Analyse. Bei krystallisierten Gerbstoffen ist stets mit Krystallwasser zu rechnen. In allen bekannten Fällen wird dasselbe unter 12—15 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd glatt abgegeben. Dennoch muß zur Kontrolle unter dem gleichen Druck bei 110—120° oder bei 100° im Hochvakuum (Volmerpumpe) nachgetrocknet werden. Für diese Zwecke ist der von Storch angegebene, von E. Fischer abgeänderte, außerordentlich leistungsfähige Vakuumtrockenapparat[3]) nicht zu entbehren.

Wenn die Analysenprobe amorph ist und vorher mit organischen Lösungsmitteln in Berührung war, so muß sie in Wasser gelöst, unter vermindertem Druck eingedampft und wie oben getrocknet werden. Von allen

[1]) Freudenberg und Vollbrecht, A. *429*, 284 (1922).

[2]) Dakin, J. Bi., *44*, 512 (1920). Dieser äußerst leistungsfähige Apparat ist auch für Ätherextraktionen unter gewöhnlichem Druck zu empfehlen.

[3]) Käuflich bei Kobe, Berlin N 4, Hessische Straße 10; abgebildet in Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Berlin und Wien 1910, *1*, 296; *6*, 694 (1912). Vgl. Bd. I S. 344 dieses Werks.

Lösungsmitteln läßt sich das Wasser am besten aus Gerbstoffen entfernen. Geschieht dies nicht, so entstellt das äußerst hartnäckig anhaftende organische Lösungsmittel das Ergebnis der Analyse.

3. Abbau.

Abbau durch Säuren.

Wässerige Gerbstofflösungen färben sich häufig an der Luft dunkel. In der Hitze werden Ester und Glucoside (z. B. der Ellagsäure) langsam zerlegt, zumal unter der Wirkung freiwerdender Säuren. Chebulinsäure spaltet sich bei 24stündigem Kochen der wässerigen Lösung in Digalloylglucose und eine Oxysäure, die im unveränderten Gerbstoffe offenbar glucosidisch gebunden ist. Rotliefernde Gerbstoffe scheiden langsam Rot ab.

Dieselben Erscheinungen, nur viel schneller, werden durch Mineralsäuren in der Wärme herbeigeführt.

Gerbstoffe von Glucosid- oder Esterform werden durch verdünnte Säuren bei 100° hydrolysiert. Die Reaktionsdauer beläuft sich bei Glucosiden auf wenige Stunden und steigt bei den Estergerbstoffen bis auf mehrere Tage. Für jeden Gerbstoff muß diejenige Einwirkungsdauer gesucht werden, bei der die größte Menge eines jeden Spaltstückes entsteht.

In einzelnen Fällen genügt die Acidität der Gerbstofflösung selbst, um in der heißen wässerigen Lösung den Gerbstoff zu spalten. Wenn in Gemischen Ellagsäure auftritt, wird sie meistens durch Erwärmen der Lösung für sich oder nach kurzer Einwirkung heißer verdünnter Mineralsäure teilweise herausgespalten. Diese Tatsache hat zu der Annahme geführt, daß in den Ellagengerbstoffen die Säure mit der Carbonylgruppe eines Zuckers verbunden ist, als Ellagsäureglucosid. Es empfiehlt sich demnach, solche Gerbstoffe nur wenige Stunden mit heißer verdünnter Säure zu hydrolysieren und erst dann energischer anzugreifen, wenn die Spaltung unvollständig geblieben ist. Auch schwer spaltbare Ellagengerbstoffe sind bekannt.

Ein anderer Fall leichter Hydrolysierbarkeit wurde bei der Chebulinsäure gefunden. Die von Gilson im chinesischen Rhabarber entdeckte, von E. Fischer und M. Bergmann synthetisch bereitete 1-Galloyl-β-Glucose wird bei 100° von 50 Teilen $n/_3$ Schwefelsäure in 15 Minuten hydrolysiert. Wie aus der Struktur dieser Verbindung ersichtlich ist (S. 757), beteiligt sich auch hier die Carbonylgruppe der Glucose an der Bindung. Die 1-Galloylglucose kann demnach mit den Glucosiden, mit denen sie die Empfindlichkeit gegen Säuren teilt, in eine Reihe gestellt werden.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die saure Komponente mit alkoholischen Hydroxylen verknüpft, d. h. verestert ist. Die außerordentliche Säurebeständigkeit, zumal der Gallussäurezuckerester, also der Gerbstoffe der Tanningruppe, ist der hauptsächliche Grund, weshalb ihre Konstitution solange im Dunkeln blieb. Chinesisches Tannin, in dem etwa zehn Gallussäurereste auf ein Glucosemolekül gehäuft sind, muß in zehn Teilen 5%iger Schwefelsäure 72 Stunden lang auf 100° erhitzt werden, um die beste Ausbeute an Glucose zu geben. Einfacher gebaute Gerbstoffe dieser Klasse, die weniger Gallussäure an Zucker gebunden enthalten, z. B. das Hamamelitannin, werden leichter hydrolysiert, aber immer ist die Zeitdauer der nötigen Einwirkung ganz anderer Größenordnung als bei den Glucosiden.

Schwefelsäure ist der Salzsäure vorzuziehen, weil die letztere stärker zersetzend auf die Zucker und mehrwertigen Phenole einwirkt und nicht so leicht zu entfernen ist. Aber auch mit Schwefelsäure treten beträchtliche Zersetzungen und Verluste ein. Nach 72stündiger Hydrolyse ist, wie eigens dafür angestellte Versuche ergeben haben, dem gefundenen Werte für Gallussäure etwa 5%, dem der Glucose etwa 55% zuzurechnen[1]).

Hydrolyse des chinesischen Tannins[2]). Eine Tanninmenge, die 10 g Trockensubstanz entspricht, wird mit 100 ccm 5%iger Schwefelsäure in einem Kolben aus Jenaer Resistenzglas mit langem Luftkühler im siedenden Wasser erhitzt. Nach einigen Stunden beginnt die von Anfang an hellbraune Flüssigkeit sich dunkler zu färben und ist zu Ende der Operation ganz undurchsichtig. Bleibt die abgekühlte Lösung jetzt 12 Stunden im Eisschrank, so scheidet sich der größere Teil der Gallussäure als tiefdunkle Krystallmasse ab. Aus dem wesentlich helleren Filtrat fällt man nun in der Hitze die Schwefelsäure genau durch eine heiße Lösung von Bariumhydroxyd, wobei jeder Überschuß der Base zu vermeiden ist. Das stark eingeengte Filtrat gibt eine zweite Krystallisation von Gallussäure. Um letztere möglichst vollständig zu gewinnen, wird die konzentrierte Mutterlauge dreimal mit je 30 ccm Essigäther ausgeschüttelt. Der mit etwas Wasser sorgfältig gewaschene Essigäther hinterläßt beim Verdampfen einen Sirup; wird dieser mit wenig warmem Wasser aufgenommen, so entsteht beim längeren Stehen in der Kälte eine dritte Krystallisation von Gallussäure. Die Mutterlauge gibt beim Ausäthern und späteren Umkrystallisieren des Extraktes eine vierte, sehr kleine Krystallisation. Die vereinigten vier Krystallisationen werden ohne weitere Reinigung an der Luft getrocknet und als Gallussäure + 1 Mol. Wasser in Rechnung gestellt.

Der Zucker befindet sich in der ersten, mit Essigäther behandelten Mutterlauge und dem Waschwasser, mit dem der Essigätherauszug behandelt war. Beide werden vereinigt, die Flüssigkeit (10—15 ccm) ist noch braun gefärbt. Sie wird mit 1 g reinstem Bleicarbonat 15 Minuten aufgekocht, dann unter weiterem Kochen abwechselnd mit kleinen Mengen einer konzentrierten, wässerigen, heißen Lösung von einfach basischem Bleiacetat und mit wenig Bleicarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus neutral reagiert. Man leitet nun bis zum Erkalten der Flüssigkeit Kohlensäure ein, saugt ab und wäscht mit warmem Wasser. Das klare, wenig gefärbte Filtrat ist frei von Gerbstoff, enthält aber eine kleine Menge Blei. Es wird unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt und das farblose Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit. Diese Flüssigkeit wird direkt polarimetrisch und durch Titration mit Fehlingscher Lösung untersucht. Zur Kontrolle wird der Zucker noch gravimetrisch bestimmt, indem die Lösung unter geringem Druck verdampft, nach Zusatz von Wasser abermals verdampft und in einem gewogenen Schälchen unter Benutzung eines mäßig erwärmten Sandbades im Vakuumexsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. Der Zucker wird dabei als gelbe, seltener als fast farblose, spröde, amorphe Masse gewonnen. In einem aliquoten Teil wird noch der Gehalt an Asche, der von den Glasgefäßen herrührt und meist recht gering ist, ermittelt.

Die kondensierten Gerbstoffe liefern mit Mineralsäuren keine einfachen Spaltstücke, sondern sie verharzen meist zu Rot. Nur Maclurin soll durch verdünnte Schwefelsäure in Phloroglucin und Protocatechusäure aufgespalten werden[3]).

Abbau durch Alkalien.

Gerbstoffe, deren Bestandteile durch Veresterung miteinander verbunden sind, werden durch Alkalien hydrolysiert; bei kondensierten Gerbstoffen liegen nur an den Phloroglucinderivaten Erfahrungen vor; hier wird zuerst die Bindung zwischen dem Phloroglucin und dem nächsten Kohlenstoffatom gesprengt.

---

[1]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *45*, 925 (1912); Dps. 274.
[2]) E. Fischer und K. Freudenberg, ebenda.
[3]) Benedikt, A. *185*, 114 (1877).

Aus Tannin wird durch verdünnte Alkalien in der Kälte glatt Gallussäure abgespalten[1]), wenn der Luftsauerstoff ausgeschlossen bleibt; anderenfalls entsteht nebenher Ellagsäure. Zucker wird bei dieser Behandlung zerstört. Mit Ammoniak wird Gallamid erhalten[2]). Bemerkenswert ist, daß Piria[3]) bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Populin (Benzoylglucosid des Salicylalkohols) neben Benzamid Benzoesäureester erhielt. Eine ähnliche Umesterung hat Herzig beobachtet, als er bei der Zerlegung von methyliertem Tannin mit alkoholischer Kalilauge neben methylierten Gallussäuren Trimethylgallussäureester gewann[4]).

Aus dem Eichengerbstoffe wird unter Luftabschluß mit Alkali Ellagsäure abgespalten.

Bei den kondensierten Gerbstoffen führt nur eine energische Behandlung zur Spaltung.

Hlasiwetz und Pfaundler[5]) kochen 1 Teil Maclurin mit einer wässerigen Lösung von 3 Teilen Ätzkali zum Brei ein; die Masse wird verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert, zur Trockne gebracht und mit Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des Alkohols wird der Auszug in Wasser mit neutralem Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag enthält Protocatechusäure, das Filtrat Phloroglucin.

Clauser[6]) kocht 20 g Catechin in einer Wasserstoffatmosphäre mehrere Stunden mit 300 ccm 10%iger Kalilauge. Aus der Reaktionsmasse gewinnt er Phloroglucin. Durch energischere Einwirkung, Verschmelzen mit 3 Teilen Kaliumhydroxyd, hat Hlasiwetz[7]) aus dem gleichen Gerbstoffe außer Phloroglucin Protocatechusäure gewonnen.

Dieser als „Kalischmelze" bekannte Prozeß hat in gemilderter Form auf dem Gebiete der den Catechingerbstoffen nahe verwandten Pflanzenfarbstoffe ausgezeichnete Ergebnisse gebracht[8]).

In der älteren Gerbstoffchemie ist die Kalischmelze stets in ihrer energischen Form angewendet worden. Die Ergebnisse sind aus diesem Grunde mit der größten Vorsicht aufzunehmen; dazu kommt, daß nur in einzelnen Fällen die Einheitlichkeit des angewendeten Gerbstoffes gewährleistet ist und die Frage offenbleibt, ob die Reaktionsprodukte nicht von Beimengungen stammen, wie Quercit, Chinasäure oder Quercetin, welch letzteres außerordentlich verbreitet ist. Des weiteren ist die Ausbeute, die meistens sehr schlecht ist, nur selten angegeben. Die Identifizierung der Spaltstücke beschränkt sich häufig auf einige Farbenreaktionen. Als zuverlässiger können die Ergebnisse an den Gerbstoffroten angesehen werden.

Abbau durch Enzyme.

Das wichtigste Werkzeug der Gerbstoffchemie ist die Tannase. Dieses Enzym löst in den Gerbstoffen die Bindung zwischen Carboxyl und Hydroxyl,

---

[1]) Zuerst erwähnt von Hermbstädt in seiner Ausgabe von Scheeles sämtlichen Werken. Berlin 1793, II, 406, Anmerkung. Vgl. Nitritfabrik, D. R. P. 319081 (1916). [2]) A. und W. Knop, J. pr. *56*, 327 (1852).

[3]) Piria, Nuovo Cimento, *1*, 209 (1855). [4]) Herzig, M. *33*, 846 (1912).

[5]) Hlasiwetz und Pfaundler, A. *127*, 351 (1863).

[6]) Clauser, B. *36*, 105 (1903). [7]) Hlasiwetz, A. *134*, 118 (1865).

[8]) Zusammenstellung zahlreicher Beispiele: F_1 44; F_2 464. Hier sind auch Mängel dieses Verfahrens besprochen.

das entweder aliphatisch sein kann, wie bei den Zuckern, oder aromatisch, wie z. B. in der im chinesichen Tannin enthaltenen Digallussäuregruppe. Das Ferment ist demnach als eine Esterase anzusehen oder vielmehr als ein Gemisch von Fermenten, in dem eine Esterase als Tannase fungiert. Daß die Wirksamkeit der Tannase sich nicht auf die Gerbstoffe beschränkt, hat Pottevin gezeigt, denn er hat mit ihrer Hilfe Phenolglucoside, z. B. Arbutin, ferner den Methyl- und Phenylester der Salicylsäure, sowie Fette gespalten. Neuerdings hat K. Noack[1]) Glucoside vom Typus der Anthocyane und das Rhamnosid Quercitrin mit Tannase zerlegt. Aus Ellagengerbstoffen wird Ellagsäure in Freiheit gesetzt[2]). Die nach der folgenden Vorschrift bereitete Tannase enthält außerdem Invertin, Cellobiase, Maltase, Amylase, Inulase[3]).

Bereitung der Tannase[4]). *600 g grob gemahlene Myrobalanen werden in 3 l destilliertem Wasser 10 Minuten gekocht, danach wird abgegossen und der Rückstand noch 3—4mal mit je 2 l heiß ausgezogen. Statt dieser Lösung können auch technische Myrobalanenextrakte in der entsprechenden Verdünnung verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie keine giftigen Zusätze enthalten. Die Flüssigkeit wird mit der Lösung von 300 g Ammoniumsulfat, 9 g Dikaliumphosphat und 3 g Magnesiumsulfat versetzt und auf 12 l aufgefüllt. Mit der Lösung werden flache Schalen derart angefüllt, daß die Schichtdicke mindestens 4 cm beträgt. Auf dünnerer Schicht wächst der Pilz schlecht. Nach dem Animpfen mit Aspergillus niger bleibt die Flüssigkeit leicht bedeckt im Dunkeln bei 28—32° stehen. Die Gefahr, daß andere Pilze überhand nehmen, besteht nicht. Bei späteren Versuchen genügt es, die entleerten Schalen ohne Reinigung wieder zu verwenden, um stets genügend reine Kulturen zu erhalten. Nach etwa 4 Tagen wird der mit einem Anflug von Sporen überzogene Pilz abgehoben, mit 6mal erneutem Wasser durchgeknetet und jedesmal mit der Hand ausgepreßt. Diese Maßnahme erleichtert die spätere Filtration. Der feuchte Pilz wird mit 1 l Wasser und 1 ccm Toluol zu einem dünnen Brei angerieben und 24 Stunden unter häufigem Umrühren bei 20° sich selbst überlassen. Während der ersten 8—10 Stunden tritt Säure aus, sie wird alle 2—3 Stunden mit kalt gesättigter Bariumhydroxydlösung (insgesamt etwa 10 ccm) vorsichtig abgestumpft. Nun wird durch eine Lage Kieselgur abgesaugt und gewaschen. Das Mycel wird erneut mit ½ l Wasser und ½ ccm Toluol angerührt und nach 2 Stunden abfiltriert. Die vereinigten Auszüge werden im Vakuum auf 50—60 ccm eingeengt, durch Kieselgur geklärt und mit dem 5fachen Volum absolutem Alkohols versetzt. Die Tannase fällt in hellen Flocken, die sich nach einigem Schütteln filtrieren lassen. Das Präparat wird noch 2mal in 20—30 ccm Wasser gelöst und mit dem 5fachen Volum absolutem Alkohol gefällt. Zuletzt wird mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Falls das hellgraue Pulver Fehlingsche Lösung reduziert, muß es nochmals umgefällt werden. Ausbeute 2,5—3,5 g vom Spaltwert 35.*

Der Spaltwert eines Tannasepräparates ist gleich der Anzahl Milligramme, die nötig sind, um bei 33° in 24 Stunden 1,082 g wasserfreien Gallussäuremethylester (entsprechend 1.000 g Gallussäure), in 200 ccm Wasser gelöst, zur Hälfte zu spalten.

Die Bestimmung des Spaltwertes ist nach der von K. Freudenberg und E. Vollbrecht gegebenen Vorschrift auszuführen. Die Tannasepräparate sind nicht unbegrenzt haltbar.

Abbau des Hamamelitannins mit Tannase. 10 g des wasserfreien Gerbstoffes werden in 2 l Wasser gelöst und mit Tannase, die aus 5 g Aspergillusmycel stammt, versetzt. Die Flüssigkeit wird mit Toluol überschichtet und im Brutschrank aufbewahrt, bis nach einigen Tagen der Säuregehalt der Lösung, der von Zeit zu Zeit durch Titration

[1]) K. Noack, Zeitschr. f. Bot. *13*, 179 (1921); vgl. K. Freudenberg, Naturw. *8*, 905 (1920); K. Freudenberg und H. Walpuski, B. *54* (1921).

[2]) K. Freudenberg und H. Walpuski, l. c.

[3]) K. Freudenberg u. E. Vollbrecht, H. *116*, 292 (1921). [4]) Ebenda.

bestimmt wird, konstant bleibt und eine Probe, die 100 mg Gerbstoff enthält, etwa 4 ccm $n/_{10}$-Lauge verbraucht. Die Lösung wird unter vermindertem Druck auf 20 bis 30 ccm eingeengt, die fast farblos sich abscheidende Gallussäure abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird abermals im Vakuum eingeengt, mit Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther unter vermindertem Druck, zuletzt nach Zugabe von Wasser, völlig verjagt und die erneut abgeschiedene Gallussäure abgesaugt. Dem wässerigen Filtrat läßt sich nach der Konzentration eine letzte Fraktion Gallussäure entziehen, die aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert wird.

Die vereinigten Filtrate werden unter vermindertem Druck vom organischen Lösungsmittel befreit, auf 1 l verdünnt, erneut mit Tannase behandelt (halb so viel wie das erstemal) und in der gleichen Weise von der Gallussäure befreit. Schließlich wird die Lösung auf 50 ccm gebracht und in der Kälte mit so viel „gewachsener Tonerde" geschüttelt, bis das klare Filtrat keine Reaktion mit Ferrisalz mehr gibt. Jetzt wird unter vermindertem Druck zum Sirup eingeengt, mit kaltem Alkohol aufgenommen, von der Tannase abfiltriert und im Vakuum eingedampft, zuletzt unter Zugabe von etwas Wasser.

Vom Zucker wird ein kleiner Teil im Vakuum bei 100° getrocknet und daraus das Gesamtgewicht des Zuckers bestimmt. Gallussäure krystallisiert unter den gegebenen Verhältnissen mit 1 Mol. Krystallwasser. Erhalten werden 34% Zucker und 66% Gallussäure (auf wasserfreie Säure umgerechnet).

Digalloylglucose wird in ein Mol. Glucose und zwei Mol. Gallussäure gespalten. Zum Vergleich wurde ein Gemisch von ein Mol. Glucose und zwei Mol Gallussäure genau wie eine Hydrolysenmasse aufgearbeitet und vollständige Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Hydrolyse erzielt[1]).

Weniger glatt vollzieht sich der Abbau des Eichengerbstoffes[2]). Nur wenn zur ½%igen Lösung des Gerbstoffes wiederholt ungewöhnlich große Tannasemengen zugesetzt werden, tritt die völlige Abspaltung der Ellagsäure und Zerlegung des beigemengten Quercetinglucosids ein. Es ist infolgedessen zweckmäßiger, den Gerbstoff durch lebenden Pilz zu zerlegen. Ein ½%ige Gerbstofflösung wird mit Aspergillus niger geimpft und der Pilz alle 3—4 Tage, sobald er ein wenig angewachsen ist, in die Flüssigkeit hinabgestoßen. Nach 8 Wochen ist der Gerbstoff zerlegt; einen Teil scheint der Pilz zwar zu oxydieren, die Hauptmenge aber bildet ein Spaltgerbstoff, der mit dem durch Tannase gewonnenen identisch ist.

Auch Chlorogensäure wird durch Tannase schwer in ihre Bestandteile, Kaffeesäure und Chinasäure, zerlegt. Es ist dabei zweckmäßig, vom Strontiumsalz der Chlorogensäure auszugehen[3]).

Abbau durch Oxydation.

Styphninsäure (Trinitroresorcin) aus Quebracho-Extrakt[4]). 1 Teil fein gepulverter und gebeutelter Quebracho-Extrakt wird in kleinen Portionen in 5 Teile konzentrierter Salpetersäure (D. 1,4) eingetragen, welche in einem geräumigen Becherglase durch Einstellen in eine Schale Wasser gekühlt sind. Die Reaktion ist ziemlich stürmisch, und der Verlauf ist so zu regeln, daß das Gemisch nicht infolge der Entwicklung nitroser Gase überschäumt. Nachdem aller Quebracho eingetragen ist, erwärmt man das Ge-Gemisch vorsichtig auf dem angeheizten Wasserbade. Bei allmählich gesteigerter Temperatur setzt eine sehr energische Reaktion ein. Es entweichen große Mengen nitroser Dämpfe und dem Augenschein nach auch Kohlensäure. Allmählich läßt die Heftigkeit der Reaktion nach, das Gemisch hellt sich auf und kann nun auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingeengt werden. Den lebhaft gefärbten, krystallinischen Rück-

[1]) K. Freudenberg und Br. Fick, B. *53*, 1733 (1920).
[2]) K. Freudenberg und E. Vollbrecht, B. *55*, 2420; A. *429*, 284 (1922).
[3]) K. Freudenberg, B. *53*, 232 (1920).
[4]) H. Einbeck und L. Jablonski, B. *54*, 1086 (1921).

stand löst man in der 20fachen Menge Wasser, versetzt mit Ammoniak bis zur schwachalkalischen Reaktion, wobei die Farbe der Lösung sich erheblich verdunkelt, säuert schwach mit Essigsäure an und gibt zu der auf dem Wasserbade gut erhitzten Lösung Chlorcalcium-Lösung in erheblichem Überschusse. Das ausgefallene Calciumoxalat wird abfiltriert und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Nach dem Abkühlen saugt man den Krystallbrei ab. Das so erhaltene Calciumstyphnat wird in 10 Teilen Wasser heiß gelöst und die Lösung mit einem geringen Überschuß von verdünnter Salzsäure versetzt. Die als fast farbloser Krystallbrei ausfallende rohe Styphninsäure gibt nach dem Umkrystallisieren aus 10 Teilen Alkohol derbe, schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 179 bis 180°.

Die reduzierende Aufspaltung (Zink bezw. Zinkstaub mit Säuren oder Alkalien) scheint in manchen Fällen gute Ergebnisse zu zeitigen[1]).

Auch durch Erhitzen in Glycerinlösung können gelegentlich Spaltstücke gewonnen werden.

4. Derivate.

Acetylierung, Acetylbestimmung, Abspaltung der Acetyle. Für die Acetylierung können folgende Vorschriften als Anhalt dienen:

6 g gereinigtes Tannin werden mit 25 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und derselben Menge getrocknetem Pyridin bei 15—20° auf der Maschine geschüttelt. Nach 24 Stunden ist klare Lösung eingetreten. Die Flüssigkeit wird noch 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann in dünnem Strahl in mit Eis versetzte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Dabei fällt ein schwach gelbbraunes zähes Öl aus, das beim Verreiben langsam fest und bröckelig wird, so daß es nach einigen Stunden abgesaugt werden kann. Das Präparat gibt in acetonischer Lösung mit etwas Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr. Es wird nach dem Trocknen in 40 ccm Chloroform gelöst und in 250 ccm stark gekühltem Methylalkohol in dünnem Strahl unter Umrühren eingegossen. Dabei fällt die Acetylverbindung in farblosen Flocken aus. Ausbeute nach dem Trocknen bei 100° und 11 mm etwa 9 g[2]).

Daß auch die Zuckerhydroxyle auf diese Weise acetyliert werden, beweist die ebenso durchgeführte Acetylierung der 1-Galloyl-β-Glucose[3]).

Acetylierung des Catechins. 5 g lufttrockenes d-Catechin werden in 20 ccm wasserfreiem Pyridin und 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und nach 2 Stunden durch Einwerfen von kleinen Eisstücken als Pentacetylverbindung zur Krystallisation gebracht (6 g). Das Rohprodukt wird feucht aus 30—40 ccm heißem, 96igem Alkohol umkrystallisiert, der einige Tropfen Eisessig enthält.

Catechin und Tetramethylcatechin werden auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vollständig acetyliert[4]). Unter den gleichen Bedingungen werden Oxyketone, wie Cotoin, Phloretin und Maclurin in acetylierte Cumaranderivate übergeführt[5]).

Für die **Acetylierung der Chlorogensäure** gibt Gorter[6]) folgende Vorschrift: Zum Gemisch von 15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 25 ccm Essigsäure-

---

[1]) Benedikt, A. *185*, 114 (1877); R. Boehm, A. *329*, 269 (1903) und die folgenden Arbeiten; Dekker, Arch. Néerl. sc. ex. et nat. (2), *14*, 50 (1909); Karrer, H. c. A. *2*, 466 (1919).

[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1777 (1918); Dps. 366.

[3]) Ebenda, S. 1797; Dps. 387.

[4]) Kostanecki und Tambor, B. *35*, 1868 (1902).

[5]) Ciamician und Silber, B. *27*, 409, 1627 (1894); *28*, 1392 (1895); vgl. Tahara, B. *24*, 2459 (1891); *25*, 1304 (1892); Nagai, B. *25*, 1284 (1892); Komarowski und Kostanecki, B. *27*, 1997 (1894); Kostanecki und Rozycki, B. *34*, 102 (1901).

[6]) Gorter, A. *359*, 225 (1908).

anhydrid werden 5 g Chlorogensäure in kleinen Portionen gegeben, so daß die Flüssigkeit sich nur langsam erwärmt. Man läßt noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt in die 10—20fache Menge Wasser und schüttelt kräftig. Die vollständig acetylierte Säure scheidet sich alsbald fest ab und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5—6 g. Beim Umkrystallisieren von Acetylverbindungen aus Methylalkohol ist wegen der leicht eintretenden Alkoholyse Vorsicht geboten[1]).

Bestimmung der Acetylgruppen. Für acetylierte Tannine haben Fischer und Bergmann[2]) folgendes Verfahren empfohlen: 0,4—0,5 g werden in 50 ccm reinem Aceton gelöst und im Wasserstoffstrom unter Umschütteln bei 20° erst mit 25 ccm n-Natronlauge und nach einigen Minuten mit 60 ccm Wasser versetzt. Zum Schluß ist eine klare, gelbrote Lösung entstanden. Sie wird noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann mit Phosphorsäure stark angesäuert und nun in einem rasch wirkenden Extraktionsapparat erschöpfend mit reinem Äther extrahiert. Die ätherische Flüssigkeit wird unter Zusatz von 200 ccm Wasser aus einem Bade, das zum Schluß auf 140° erhitzt wird, destilliert und diese Operation noch 2 bis 3mal nach Zugabe von 150 ccm Wasser wiederholt, bis keine Säure mehr übergeht. Selbstverständlich wird festgestellt, daß das verwendete Aceton und der Äther unter denselben Bedingungen kein saures Destillat geben. Die Flüssigkeit wird mit $n/_{10}$ Natronlauge titriert. A. G. Perkin[3]) kocht die Acetylverbindung in alkoholischer Schwefelsäure, destilliert den gebildeten Essigester über, verseift ihn und titriert die Essigsäure.

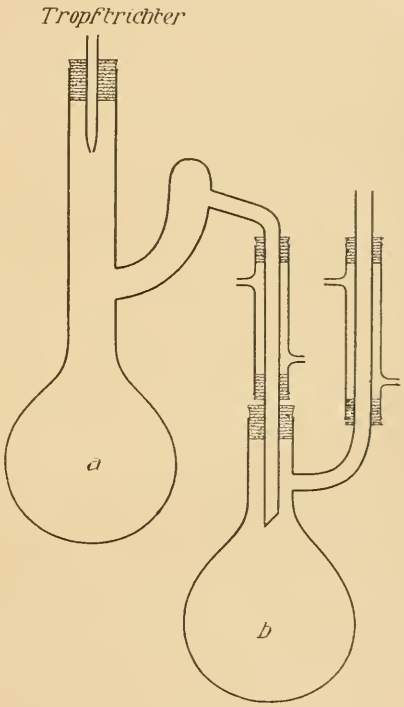


Abb. 27.

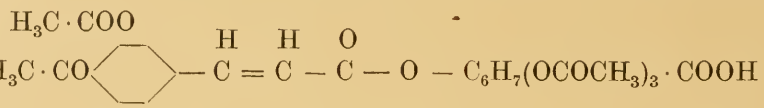
Bessere Ergebnisse erzielt man mit Toluolsulfosäure[4]), bei Verwendung der abgebildeten Vorrichtung. Der Kolben a hat 100 ccm, b 150 ccm Inhalt. Die mit Kühlern versehenen Rohre müssen mindestens 5 mm weit sein. Der obere Kolben wird mit 0,3—0,5 g der Acetylverbindung, einigen Siedesteinchen, 20 ccm absolutem Alkohol und 5 g p-Toluol-sulfosäure beschickt. Sind Halogene zugegen, wo wird etwas mehr als die berechnete Menge toluolsulfosaures Silber zugegeben. Der untere Kolben enthält 10 ccm absoluten Alkohol und wird durch kaltes Wasser gekühlt. Der Kolben a wird in siedendes Wasser getaucht. Wenn der Alkohol mit dem sich bildenden Essigäther nahezu abdestilliert ist, werden aus dem mit 70 ccm absolutem Alkohol beschickten Tropftrichter unter Schütteln 10 ccm Alkohol zugegeben. Sobald die Destillation beendet ist, wird dieser Vorgang noch 6mal wiederholt. Die Operation erfordert bis hierher etwa 1½ Stunden. Jetzt werden durch das aufrechte Ansatzrohr des Kolbens b 20 ccm n/2 carbonatfreie Natronlauge gegeben. Während der obere Kolben auf 80° gehalten wird, ersetzt man das kalte Bad des unteren Kolbens durch ein solches mit heißem Wasser und hält es 10 Minuten lang im Sieden. Alsdann wird gekühlt, mit dem gleichen Volumen kohlensäurefreiem Wasser verdünnt und nach Öffnung des Verbindungsstopfens mit n/2 Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Lösungen müssen vorher mit Phenolphthalein aufeinander eingestellt sein. Bei erstmaliger Anwendung ist ein blinder Versuch und alsdann eine Probebestimmung mit Acetanilid ratsam.

---

[1]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1792 (1918), Anmerkung; Dps. 382.
[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1568 (1918); Dps. 357.
[3]) A. G. Perkin, Soc. *87*, 107 (1905).
[4]) Freudenberg und Harder, unveröffentlicht. Auf die ausführliche Mitteilung im Herzig-Band der Annalen (Herbst 1923) wird verwiesen.

Abspaltung der Acetylgruppen. Acetyle, die an phenolischem Hydroxyl haften, werden außerordentlich leicht abgespalten, jedenfalls viel leichter als mit alkoholischen Hydroxylen verbundene, wie sie z. B. in den Acetylverbindungen der Zucker oder der Chinasäure vorliegen.

Gorter spaltet die am Kaffeesäurerest der Pentacetylchlorogensäure[1])



haftenden Acetyle ab durch Kochen mit Anilin oder Kaliumacetat[2]) in alkoholischer Lösung. Dieselbe Triacetylchlorogensäure entsteht, wenn die Pentacetylverbindung mit 20%iger wässeriger Essigsäure gekocht wird.

Monacetyl-d-Catechin. 3 g Pentacetylverbindung werden mit 11 g Kaliumacetat und 250 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden im Wasserstoffstrome gekocht. Der Alkohol wird unter vermindertem Druck verjagt, der Rückstand in 250 ccm Wasser aufgenommen und 3 Stunden ausgeäthert. Der Äther hinterläßt einen hellgelben Rückstand, der in sehr wenig Wasser gelöst und über Talk filtriert wird. Bei längerem Stehen krystallisiert das Monacetylcatechin in fast theoretischer Ausbeute.

Verseifung von Acetyltannin mit Salzsäure[3]). 5 g Acetyltannin werden in 50 ccm Aceton gelöst, mit dem Gemisch von 50 ccm Methylalkohol und 7 ccm wässeriger Salzsäure (D. 1,19) versetzt, bis zur Lösung der entstehenden Fällung geschüttelt und nach 24-stündigem Stehen mit etwas Wasser verdünnt. Nachdem unter Kühlung und dauerndem Umschütteln 75 ccm n-Natronlauge zugegeben sind, werden die organischen Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck abdestilliert. Der abgeschiedene Gerbstoff wird nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit Essigäther aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck, zuletzt nach Zugabe von Wasser, verdampft. Da die zurückbleibende Masse noch etwas Acetyl enthält, wird die Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure genau in der zuvor beschriebenen Weise einmal wiederholt. Ausbeute 2,9 g eines Tannins, das sich vom Ausgangsmaterial nur wenig in der Drehung unterscheidet.

Von den verschiedenen Verfahren ist die Verseifung mit Salzsäure das schonendste, denn es läßt sogar den räumlichen Aufbau des Tanninmoleküls nahezu unverändert. Der widerstandsfähigere Tetragalloylerythrit wird aus seiner Acetylverbindung folgendermaßen gewonnen[4]):

3 g Acetat werden in 6 ccm heißem Eisessig gelöst, mit 4 ccm 5 n Salzsäure versetzt und auf 90—95° erhitzt, bis wieder Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird noch 10 Minuten auf der gleichen Temperatur gehalten. Beim Erkalten krystallisiert der Tetragalloylerythrit aus.

Bei der Verseifung des Acetyltannins mit verdünnter Natronlauge wird der sterische Aufbau etwas mehr verändert als bei der Verwendung von Salzsäure. Als Beispiel einer solchen Verseifung kann die Überführung von Penta-(pentacetyl-m-digalloyl)-β-glucose in Penta-(m-digalloyl)-β-glucose[5]) dienen. Schonender ist die Verseifung mit wässerigem Natriumacetat, die E. Fischer und M. Bergmann auf das genaueste ausgearbeitet haben[6]).

[1]) K. Gorter, A. *379*, 125 (1911). Von Gorter Pentacetylhemichlorogensäure genannt. Vgl. K. Freudenberg, B. *53*, 232 (1920).

[2]) Über Verseifung acylierter Phenole mit Kaliumacetat siehe auch A. G. Perkin und Briggs, Soc. *81*, 218 (1902); vgl. B. *51*, 46, Anmerkung (1918); Dps. 433.

[3]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 836 (1919); Dps. 401.

[4]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 843 (1919); Dps. 409.

[5]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1769 (1918); Dps. 358.

[6]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1780 (1918); Dps. 369.

Die Verseifung der (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl-glucose[1]) kann mit alkoholischem Ammoniak so geleitet werden, daß ähnlich wie bei der Chlorogensäure zuerst die aromatischen Hydroxyle freigelegt werden und nach ihnen, bei stärkerer Einwirkung, auch die aliphatischen Hydroxyle der Glucose. Die Einzelheiten des Abbaues sind im Original einzusehen, desgleichen die ähnlichen Vorschriften, die zur Bereitung der p-Oxybenzoylglucose und ihres Tetracetylderivates führten[2]). Mit wässerigem Ammoniak wird die Pentacetyl-p-Digallussäure in m-Digallussäure übergeführt[3]) (vgl. „Estersynthesen"). Neuerdings haben M. Bergmann und H. Schotte acetylierte Zucker mit absolut-methylalkoholischem Ammoniak verseift und das entstandene Acetamid unter 0,1 mm Druck wegsublimiert[4]).

Ein letztes Verfahren beruht auf der Umesterung der Essigsäureester komplizierter Alkohole unter dem katalytischen Einfluß geringer Alkalimengen[5]). Ähnlich wie Glucose aus ihrer Pentacetylverbindung in Freiheit gesetzt wird, läßt sich die p-Oxybenzoylglucose auf folgende Weise aus ihrer Pentacetylverbindung bereiten:

p-Oxybenzoylglucose aus ihrer Pentacetylverbindung. 5 g fein gepulvertes Pentacetat werden in 50 ccm Alkohol suspendiert und dazu unter Umschütteln bei Zimmertemperatur 1 ccm wässerige 10 n Natronlauge (etwa 1 Mol.) gefügt. Die Krystalle verschwinden rasch und an ihre Stelle tritt eine starke ölige Trübung. Gleichzeitig wird der Geruch nach Essigäther bemerkbar. Fügt man im Laufe der nächsten ½ Stunde in fünf Portionen 50 ccm Wasser zu, so erfolgt erst Abscheidung einer zähen Masse, die aber wieder in Lösung geht. Nach einer weiteren Stunde ist die Verseifung beendet. Auch mit alkoholischem Kaliumacetat ist eine katalytische Umesterung beobachtet worden[6]).

Methylierung. Abbau methylierter Gerbstoffe. Methoxylbestimmung. Auf verschiedenen Gebieten der Gerbstoffchemie hat die Untersuchung der Methylderivate zu entscheidenden Ergebnissen geführt. Beständige Gerbstoffe können mit Dimethylsulfat, empfindlichere müssen mit Diazomethan methyliert werden. Phloroglucin und seine Derivate, z. B. Cotoin und Quercetin können durch Jodmethyl und Alkali im Kerne methyliert werden; dieses Methylierungsmittel wird deshalb selten in Betracht kommen. Für Resorcinderivate gilt das gleiche.

Pentamethyl-catechin[7]). In einem großen Kolben löst man 30 g Catechin in 150 ccm Methylalkohol und setzt zu der erkalteten Lösung 33 ccm Dimethylsulfat und 20 g Kalihydrat, gelöst in 18 ccm Wasser, hinzu. Alsdann trägt man noch einmal dieselbe Menge von Dimethylsulfat und Kalilauge ein. Es tritt bald energische Reaktion ein, die schnell nachläßt. Nach einiger Zeit wird mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt und in viel Wasser gegossen.

Durch erneute Behandlung mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat geht die Tetramethylverbindung des Catechins in den Penta-

[1]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1802 (1918); Dps. 392.
[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 849 und 850 (1919); Dps. 415, 416.
[3]) E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. *51*, 61 (1918); Dps. 449
[4]) M. Bergmann und H. Schotte, B. *54*, 443 (1921).
[5]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 830, 848, 852ff. (1919); Dps. 396, 414, 418.
[6]) A. G. Perkin, Soc. *87*, 108 (1905).
[7]) Nach Kostanecki und Tambor, B. *35*, 1868 (1902); Freudenberg, Boehme und Beckendorf, B. *54*, 1204 (1921). In ähnlicher Weise wird Maclurin methyliert. B. *39*, 4015 (1906).

methyläther über[1]). Phloroglucin wird durch gasförmige Salzsäure in methylalkoholischer Lösung teilweise methyliert[2]).

Bei der Ellagsäure führte von den verschiedenen Verfahren nur die Anwendung von Diazomethan zum Tetramethyläther[3]). Die Säure wurde mit Äther übergossen und im geschlossenen Gefäße mit Diazomethan behandelt. Als nach 3 Tagen ein merklicher Überschuß von Diazomethan vorhanden war, wurde filtriert. Die Methylierung geht also vonstatten, ohne daß die Ellagsäure sich löst.

Die gegen Alkali empfindlichen Gerbstoffe der Tanninklasse werden mit Diazomethan methyliert.

Zur eiskalten Lösung von 5 g scharf getrocknetem türkischen Tannin in 20 ccm getrocknetem Aceton wird so viel einer ätherischen Diazomethanlösung zugetropft, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt ist. Diese Lösung bleibt 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und muß dann noch unverbrauchtes Diazomethan enthalten. Man zerstört nun den Überschuß von Diazomethan durch einige Tropfen Eisessig und fällt sofort mit viel Petroläther. Der harzige Niederschlag wird beim Verreiben mit frischem Petroläther schnell fest. Zur Entfernung der organischen Lösungsmittel wird er mit siedendem Wasser übergossen, bis alles geschmolzen ist, und tüchtig durchgearbeitet. Nach Entfernung des heißen Wassers erstarrt die Masse sofort beim Erkalten. Sie wird unter frischem Wasser fein zerrieben und das Erhitzen mit Wasser usw. nochmals wiederholt. Schließlich resultiert ein amorphes, schwach gelbliches Pulver. Ausbeute 5,5—5,8 g[4]).

Da die freien Gerbstoffe in Chloroform unlöslich, die methylierten Produkte aber meist löslich sind, können die Gerbstoffe in diesem sehr geeigneten Medium unter der Einwirkung von Diazomethan in Lösung gebracht werden.

0,5 g entwässerte und fein gepulverte m-Digallussäure wird in 26 ccm reinem Chloroform suspendiert und unter Eiskühlung Diazomethan (aus 2,5 ccm käuflicher Nitrosomethylurethanlösung) zudestilliert. Die entstehende Lösung ist durch überschüssiges Diazomethan gelb gefärbt. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur 10—15 Minuten stehen, verdunstet dann unter geringem Druck zum Sirup, der sich bald in eine Krystallmasse von Pentamethyl-m-digallussäuremethylester verwandelt[5]).

Freie aliphatische Hydroxyle werden von Diazomethan kaum angegriffen. So bleibt z. B. in der Chebulinsäure, nachdem die Phenolhydroxyle methyliert sind, trotz zweimaliger Behandlung mit Diazomethan eine offenbar aliphatische Hydroxylgruppe offen, die sich durch Brombenzoylchlorid nachweisen läßt[6]).

Aus der Anzahl der in einen Gerbstoff eingetretenen Methylgruppen dürfen allzu weitgehende Schlüsse nicht gezogen werden, denn Herzig und Schönbach[7]) haben nachgewiesen, daß Glucoside bei längerer Einwirkung von Diazomethan am Zuckerrest teilweise methyliert werden.

Auch sonst werden Nebenreaktionen mit Diazomethan beobachtet. In methylalkoholischer Lösung bilden sich bei der Methylierung von türkischem Tannin greifbare Mengen von Trimethylgallussäuremethylester; aus diesem Grunde wurde Aceton gewählt[8]), da in diesem Lösungsmittel die

[1]) Kostanecki und Lampe, B. *39*, 4011 (1906).

[2]) Albrecht, Diss., Berlin 1884; Will, B. *21*, 603 (1888); Darstellung von Trimethylphloroglucin: Freudenberg, B. *53*, 1425 (1920).

[3]) Herzig und Pollak, M. *29*, 267 (1908).

[4]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *47*, 2497 (1914); Dps. 341.

[5]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *46*, 1127 (1913); Dps. 317.

[6]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 317 (1918); Dps. 506.

[7]) Herzig und Schönbach, M. *33*, 673 (1912).

[8]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *47*, 2497f. (1914); Dps. 341, 342.

Verdrängung der Gallussäurereste aus ihrer Bindung mit dem Zucker nicht beobachtet wurde. Schon vorher war von Herzig und Tichatschek[1]) festgestellt worden, daß in acetylierten Phenolderivaten die Acetylgruppen unter der Einwirkung von Diazomethan sehr leicht durch Methyl verdrängt werden. Auch Tribenzoylglucose wird stark verändert, wenn sie in Acetonlösung mit einem großen Überschuß an Diazomethan 5 Stunden aufbewahrt wird[2]). Vielleicht findet hier nebeneinander eine teilweise Verdrängung von Benzoyl und die teilweise Methylierung des Zuckers statt.

Es darf nach alledem nicht ohne weiteres angenommen werden, daß die Struktur eines Gerbstoffes nach der Methylierung mit Diazomethan unverändert vorliegt; besondere Vorsicht scheint bei partiell acylierten Zuckern geboten. Dazu kommt noch eine Störung, die ihren Grund darin hat, daß dem Diazomethan häufig flüchtige Stickstoffbasen beigemengt sind. Diese legen sich an die Carboxyl- oder Phenolgruppen und sperren sie für die weitere Methylierung, die dann auch bei langer Einwirkung nicht vollständig wird. Das Reaktionsprodukt muß in diesem Falle isoliert, mit Säure behandelt und von neuem methyliert werden. Nach alledem ist ein unnötiger Überschuß von Diazomethan zu vermeiden, die Reaktionsdauer tunlichst abzukürzen[3]) und das isolierte Methylderivat gegebenenfalls einer zweiten, kurzen Behandlung mit Diazomethan zu unterwerfen.

Ein Beispiel für die Hydrolyse eines methylierten Tannins bringt die Untersuchung des türkischen Tannins von E. Fischer und K. Freudenberg[4]).

Carbomethoxyderivate. In einzelnen Fällen sind für synthetische Zwecke statt der Acetylderivate von Phenolcarbonsäuren deren Carbomethoxyverbindungen von Nutzen. Dieser Fall tritt ein, wenn in Carbonsäuren mehrwertiger Phenole die in Meta- oder Paastellung befindlichen Hydroxyle geschützt, die orthoständigen aber offenbleiben sollen. Chlorkohlensäureester hat die Eigentümlichkeit, in wässerig-alkalischer Lösung im allgemeinen die o-Hydroxyle zu schonen und nur die m- und p-ständigen zu carbomethoxylieren.

Benzoylderivate haben bisher nur in der Catechingruppe Verwendung gefunden.

2 g entwässertes Catechin werden in 8 ccm trockenem Pyridin gelöst und langsam unter starker Kühlung mit 8 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach 3stündigem Stehen bei 20° wird erst Eis, dann viel Wasser zugesetzt. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen und nacheinander mit Wasser, Natriumcarbonatlösung, verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Entfernung des Äthers wird das Pentabenzoylcatechin in wenig Aceton gelöst und durch Zusatz von warmem Alkohol zur Krystallisation gebracht[5]).

Azoderivate. Azoverbindungen der Phloroglucinabkömmlinge.

Phloroglucin kuppelt mit der größten Leichtigkeit unter Bildung des krystallinischen Disazobenzolphloroglucins[6]).

---

[1]) Herzig und Tichatschek, B. *39*, 268, 1557 (1906).

[2]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 320 (1918): Dps. 509.

[3]) Vgl. E. Fischer, B. *52*, 824 (1919); Dps. 55.

[4]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *47*, 2498 (1914): (Dps. 343).

[5]) Freudenberg, Böhme und Beckendorf, B. *54*, 1204 (1921).

[6]) Weselsky, B. *8*, 967 (1875): *9*, 216 (1876); Weselsky und Benedikt, B. *12*, 226 (1879).

Disazobenzolcatechin[1]). Catechin wird in 100 Teilen heißer, verdünnter Kalium- oder Natriumacetatlösung gelöst und die eisgekühlte Flüssigkeit mit Diazobenzolsulfatlösung versetzt, solange ein Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Alkohol ausgekocht, in Nitrobenzol heiß gelöst; auf Zusatz von einigen Tropfen Eisessig und ¼ Volum heißen Alkohols krystallisiert der Farbstoff aus.

C. Synthetische Methoden.

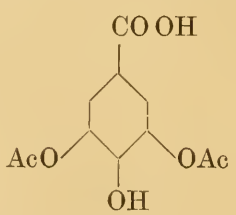
Drei verschiedene Wege sind zur Nachbildung natürlicher Gerbstoffe bis jetzt begangen worden:

1. Verfahren der Veresterung, die zu den Depsiden und den Estern der Phenolcarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen bzw. Zuckern führen.
2. Glucosidsynthesen.
3. Kondensationen.

1. Estersynthesen.

Depside. Die allgemeinen Verfahren der Depsidsynthese gehen von den Carbomethoxy- oder Acetylderivaten der Phenolcarbonsäuren aus, die sich in Säurechloride verwandeln lassen. Diese werden in wässerig-alkalischer Lösung, der zur Herstellung eines homogenen Gemisches Aceton zugefügt werden kann[2]), oder in Gegenwart eines tertiären Amins nach Deninger[3]) mit dem Hydroxyl einer zweiten Phenolcarbonsäure verestert. Durch vorsichtige Verseifung werden die Carbomethoxy- oder Acetylgruppen abgespalten und die Phenolgruppen freigelegt.

Komplikationen treten ein, wenn die zweite Phenolcarbonsäure mehrere Hydroxyle enthält. In diesem Falle müssen alle Hydroxyle, die sich nicht an der Reaktion beteiligen sollen, abgedeckt werden. Bei den Oxysalicylsäuren dienen hierzu die Carbomethoxyderivate, da Chlorkohlensäureester in wässerig-alkalischer Lösung im allgemeinen nur mit meta- und paraständigen Hydroxylen reagiert und das ortho-Hydroxyl freiläßt. Andere Phenolcarbonsäuren, wie Protocatechusäure und Gallussäure, lassen sich zwar auch partiell carbomethoxylieren, aber es ist zweckmäßiger, sie erst zu acetylieren und durch teilweise Verseifung ein Hydroxyl freizulegen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß zuerst die paraständige Acetylgruppe abgespalten wird, so daß z. B. aus der Triacetylgallussäure die 3,5-Diacetylverbindung entsteht:

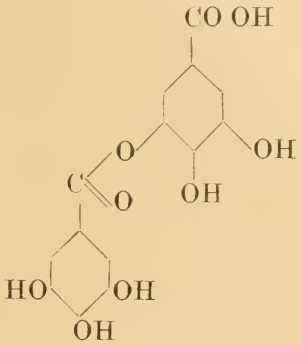


[1]) Perkin und Yoshitake, Soc. *81*, 1164 (1902).

[2]) Diese Modifikation der Schotten-Baumannschen Reaktion (E. Fischer und K. Freudenberg, A. *384*, 238 (1911); Dps. 138; E. Fischer und K. Hoesch, A. *391*, 347 (1912); Dps. 156) hat sich in vielen Fällen bewährt. Das Aceton muß frei von Alkoholen sein.

[3]) A. Deninger, B. *28*, 1322 (1895), Einhorn und Hollandt, A. *301*, 95 (1898).

Ihre Verknüpfung mit Triacetylgalloylchlorid setzt deshalb auch in Parastellung ein und es entsteht die Pentacetyl-p-digallussäure. Werden jetzt aber die Acetylgruppen abgetrennt, so wandert der Galloylrest von der Para- in die Metastellung, und das Endprodukt der Synthese ist die m-Digallussäure:



Fischer, Bergmann und Lipschitz haben nachgewiesen, daß es sich bei dieser Umlagerung um eine allgemeine Reaktion handelt[1]).

Als echte Gerbstoffe haben noch die folgenden synthetischen Depside Interesse: m-Diprotocatechusäure, o-Digentisinsäure und o-Di-β-resorcylsäure[2]).

Ester mehrwertiger Alkohole und Zucker. Die Synthesen, die zu den Estern der Phenolcarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Zuckern führen, beruhen auf der Deningerschen Umsetzung[3]). Das Chlorid der carbomethoxylierten oder acetylierten Phenolcarbonsäure bildet mit dem tertiären Amin — meistens wird Chinolin verwendet — ein Additionsprodukt[4]), das mit den alkoholischen Hydroxylen fast immer schon bei gewöhnlicher Temperatur reagiert. Zur Verdünnung kann, solange man in der Kälte arbeitet, Chloroform zugesetzt werden, das das entstehende Chinolinhydrochlorid und das Reaktionsprodukt in Lösung hält. Die alkoholische Komponente, z. B. der Zucker, wird mit fortschreitender Reaktion in Lösung gebracht. β-Glucose löst sich schneller als α-Glucose. Der Trocknung der Reagentien ist bei dieser Synthese die größte Sorgfalt zu widmen, da die geringste Beimengung von Wasser die Entstehung erheblicher Mengen Säureanhydrid verursacht, das schwer aus der Reaktionsmasse abzutrennen ist (bei dem hierunter angeführten Beispiele würden aus 0·1 g beigemengtem Wasser 6 g Säureanhydrid entstehen).

Penta-(pentacetyl-m-digalloyl)-β-glucose[5]). Vorschrift siehe II. Band, S. 504.

Nach diesem Muster läßt sich ganz allgemein die erschöpfende Acylierung der Zucker und mehrwertigen Alkohole ausführen. Dient Glucose als alkoholische Komponente, so gelangt man zu verschiedenen Präparaten,

[1]) E. Fischer, Bergmann und Lipschitz, B. *51*, 45 (1918); Dps. 432.

[2]) E. Fischer und K. Freudenberg, A. *384*, 226 (1911); Dps. 129; E. Fischer, B. *52*, 812 (1919); Dps. 43.

[3]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *45*, 918, 926 (1912); Dps. 267, 276. Die älteren Verfahren, z. B. Verwendung von Säurechlorid in wässerig-alkalischer Lösung (vgl. z. B. Skraup, M. *10*, 389 [1889]) werden den Anforderungen, die die Gerbstoffchemie an die Synthese stellt, nicht gerecht.

[4]) Vgl. K. Freudenberg und D. Peters, B. *52*, 1463 (1919).

[5]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1768 (1918); Dps. 356.

je nachdem man von der α- oder β-Glucose ausgeht. Das Reaktionsprodukt ist aber niemals einheitlich, sondern stets ein Gemisch, in dem je nach der verwendeten Glucose das Derivat der α- oder β-Form überwiegt. Nur wenn eine der beiden Formen krystallisiert, kann sie einheitlich erhalten werden.

Erfahrungen, die bei der Acylierung von Diacetondulcit gesammelt wurden[1]), weisen darauf hin, daß in einzelnen Fällen die Acylierung nur in der Wärme vollständig wird. Der Zusatz von Chloroform unterbleibt in diesem Falle.

Außer der Penta-m-digalloylglucose (α- und β-Form) sind folgende, durch erschöpfende Acylierung gewonnene Substanzen in diesem Zusammenhange aufzuführen[2]):

1. Penta-trimethylgalloyl-α-glucose[3]),
2. Penta-trimethylgalloyl-β-glucose[3]),
3. Penta(pentamethyl-m-digalloyl)-glucose (α und β[4]),
4. Digalloyl-glykol[5]),
5. Digalloyl-trimethylen-glykol[5]),
6. Trigalloyl-glycerin[5]),
7. Tetragalloyl-erythrit[5]),
8. Tetragalloyl-methylglucosid[6]),
9. Penta-galloyl-glucose (α und β[7])),
10. Hexagalloyl-mannit[5]).

2, 4, 5 und 7 sind krystallisiert.

Schwieriger ist die Synthese der teilweise acylierten mehrwertigen Alkohole und Zucker, eine Körperklasse, die besondere Aufmerksamkeit verdient, denn ihr gehören verschiedene Benzoyl- und Galloylverbindungen des Naturreiches an, z. B. das Vacciniin, das Tetrarin, und echte Gerbstoffe, wie das Hamamelitannin, und wahrscheinlich die Chebulinsäure. E. Fischer und seine Mitarbeiter haben der Synthese mehrere Wege in dieses Gebiet erschlossen.

In β-Tetracetylglucose läßt sich in Gegenwart von Chinolin das Chlorid der Triacetylgallussäure einführen[8]); durch Abspaltung der Acetyle entsteht die krystallisierte 1-Galloyl-β-glucose[9]), die mit dem von Gilson aus Rhabarber isolierten Glucogallin identisch ist. In entsprechender Weise wurde die amorphe 1-Galloyl-α-glucose und die krystallisierte 1-p-Oxybenzoyl-β-glucose bereitet[10]).

Acetobromglucose läßt sich mit dem Silbersalz der Triacetylgallussäure zur Acetylverbindung des Glucogallins umsetzen[11]).

---

[1]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *49*, 289 (1916); *51*, 318 (1918); Dps. 487.

[2]) Nach derselben Reaktion sind, zum Teil für andere Zwecke, zahlreiche weitere Substanzen hergestellt worden. Vgl. Fischer und Freudenberg, B. *46*, 1135 (1913); Dps. 323; Fischer und R. Oetker, B. *46*, 4029 (1913); Dps. 235; Sven Odén, C. *1918*, II, 1034; C. *1919*, III, 254, 533.

[3]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *47*, 2499, 2501 (1914); Dps. 344, 345.

[4]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *45*, 2720, 2725 (1912); Dps. 299, 303, 304.

[5]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 838ff. (1919); Dps. 405ff.

[6]) E. Fischer und K. Freudenberg, B. *45*, 934 (1912); Dps. 284.

[7]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1760 (1919); Dps. 349.

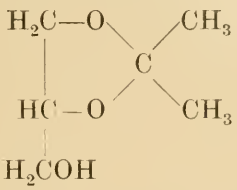
[8]) E. Fischer u. M. Bergmann, B. *51*, 1793 (1918); Dps. 383.

[9]) Formel S. 757.

[10]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *52*, 847 (1919); Dps. 414.

[11]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 1791 (1918); Dps. 381.

Der allgemeinste Weg zur Darstellung der teilweise acylierten mehrwertigen Alkohole und Zucker führt über deren Acetonverbindungen, die als cyclische Acetale aufzufassen sind und durch die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Acetonlösung des Zuckers usw. entstehen. Dabei werden von jedem eintretenden Acetonmolekül zwei Hydroxyle festgelegt; aus Glycerin und Aceton entsteht die Verbindung[1]):



In der entsprechenden Weise ist eine Diacetonglucose hergestellt worden, die durch vorsichtige Spaltung in die Monoacetonverbindung übergeführt wird[2]). In der letzteren sind drei, in ersterer ein Hydroxyl unbesetzt. Da sich die Acetonverbindungen mit Säurechlorid und tertiärem Amin leicht acylieren lassen und das Aceton danach ohne Schwierigkeit durch Säuren abgetrennt werden kann, liegt hier ein ebenso mannigfaltiges wie allgemeines Verfahren zur Darstellung von Mono- und Triacylhexosen vor. Auf diesem Wege wurde unter anderem eine krystallisierte Monobenzoylglucose gewonnen, die sich als identisch erwies mit dem von Griebel aus Preißelbeeren dargestellten Vacciniin[3]). Eine Trigalloylglucose[4]), für welche die Monoacetonglucose als Ausgangsmaterial diente, zeigt alle Eigenschaften eines Gerbstoffes.

Aber auch zur Darstellung von Diacylglucosen lassen sich die Acetonverbindungen verwenden. Diacetonglucose wird mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Die entstehende Acetyldiacetonglucose verliert unter der schonenden Einwirkung verdünnter Schwefelsäure eine Acetongruppe; das Reaktionsprodukt, eine Acetylmonoacetonglucose, nimmt durch Vermittlung von Pyridin zwei Benzoyle auf, so daß eine Acetyldibenzoylacetonglucose entsteht. Diese wird durch verdünnte Schwefelsäure in eine krystallinische Dibenzoylglucose übergeführt[5]).

Aus der Reihe der nach diesen Verfahren bereiteten partiell acylierten Zucker und mehrwertigen Alkohole sind hier außer den schon angeführten zu nennen:

Tri-trimethylgalloyl-glucose[6]),
3-Monogalloyl-glucose[6]),
3-Monogalloyl-fructose[7]).

Die Monogalloylfructose ist krystallisiert und gibt zwar nicht die Leimfällung, wohl aber die Arsensäurereaktion der Gerbstoffe. Die hier angeführte

[1]) Irvine, Macdonald und Soutar, Soc. *107*, 337 (1915).

[2]) E. Fischer und Ch. Rund, B. *49*, 88 (1916).

[3]) E. Fischer u. H. Noth, B. *51*, 330 (1918); E. Fischer u. M. Bergmann, B. *51*, 298 (1918); Dps. 487.

[4]) E. Fischer u. M. Bergmann, B. *51*, 302 (1918); Dps. 491.

[5]) E. Fischer und H. Noth, B. *51*, 337 (1918).

[6]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *51*, 298 (1918); Dps. 487. Weitere Beispiele finden sich bei E. Fischer, B. *48*, 266 (1915); E. Fischer und M. Bergmann, B. *49*, 289 (1916); Einhorn und Hollandt, A. *301*, 95 (1898); Skraup, M. *10*, 397 (1889).

[7]) E. Fischer und H. Noth, B. *51*, 350 (1918).

Monogalloylglucose ist ein amorphes Isomeres der 1-Galloylglucose (Glucogallin) und des Glucosides der Gallussäure[1]). Vielleicht ist sie eine 3-Galloylglucose[2]). Die oben erwähnte Trigalloylglucose ist amorph und den Tanninen sehr ähnlich.

2. Glucosidsynthesen.

Obschon unter den Gerbstoffen des öfteren Glucoside im engeren Sinne vermutet worden sind, ist bis jetzt noch in keinem Falle ein solches isoliert oder der strenge Nachweis seines Vorkommens erbracht worden. Dennoch liegt die Bedeutung der Glucoside der mehrwertigen Phenole, der Ellagsäure, der Phenolcarbonsäuren usw. für die Chemie der Gerbstoffe auf der Hand, und es ist nicht zu bezweifeln, daß Glucosidsynthesen später eine wichtige Rolle bei Arbeiten auf diesem Gebiete spielen werden. Den Anfang hat auch hier E. Fischer gemacht, als er mit H. Strauß[3]) und M. Bergmann[4]) die Glucoside des Resorcins, des Phloroglucins und der Gallussäure bereitete. Der Zucker wird in Form der Acetobromglucose angewendet. Sie wird entweder in Gegenwart von Chinolin oder in wässerig-alkalischer Lösung mit dem Phenol bzw. Gallussäureester in Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt wie es ist oder nach vorheriger Acetylierung auf das freie Glucosid verarbeitet.

3. Kondensationen.

Gerbstoffe mit zusammenhängender Kohlenstoffkette sind bekannt im Maclurin (Protocatechoyl-phloroglucin), in den Catechinen und in den zahlreichen übrigen Gerbstoffen, die wie diese beiden einfachsten krystallinischen Vertreter der Gruppe bei der Kalischmelze in Phloroglucin und eine Phenolcarbonsäure zerfallen. Die Synthese muß demnach bestrebt sein, in den Kern des Phloroglucins organische Reste einzuführen. Nach den gewöhnlichen Kondensationsverfahren tritt jedoch in dieses dreiwertige Phenol meistens mehr als ein solcher Substituent ein, und besonders die glatte Darstellung der Phloroglucinmonoketone war bislang ein ungelöstes Problem. Erst in den letzten Jahren hat K. Hoesch ein für die Gerbstoffsynthese sehr aussichtsreiches Verfahren gefunden, das zu den Monoketonen des Phloroglucins führt.

Zur Ausführung der Reaktion bringt man äquimolekulare Mengen von Phloroglucin und Säurenitril in ätherische Lösung, fügt im Bedarfsfalle gepulvertes Chlorzink hinzu und leitet gasförmige Salzsäure ein. Das entstehende Ketimidsalz wird entweder im gereinigten Zustande oder im Rohprodukt mit Wasser verkocht und geht dadurch in das Monoketon über. Aus Protocatechunitril und Phloroglucin wurde auf diesem Wege Maclurin gewonnen, nachdem die Reaktion an einfacheren Beispielen studiert war[5]).

---

[1]) E. Fischer und H. Strauß, B. *45*, 3773 (1912).

[2]) E. Fischer, B. *52*, 818 (1919): Dps. 49; P. Karrer und O. Hurwitz, H. c. A. *4*, 728 (1921). [3]) E. Fischer u. Strauß, B. *45*, 2468, 3773 (1912); Dps. 421.

[4]) E. Fischer und M. Bergmann, B. *50*, 711 (1917); *51*, 1804 (1918); Dps. 427.

[5]) K. Hoesch, B. *48*, 1122 (1914); K. Hoesch und Th. v. Zarzecki, B. *50*, 462 (1917); vgl. E. Fischer und O. Nouri, B. *50*, 611, 693 (1917).

Halogenverbindungen

bearbeitet von

Dr. **Richard Kempf** [1])

Chemisch-Technische Reichsanstalt, Berlin.

Mit 6 Abbildungen.

Einleitung.

I. Über die praktische Bedeutung der organischen Halogenverbindungen.

A. Die Bedeutung halogenhaltiger organischer Stoffe in der Natur.

Im Vergleich zu der weiten und massenhaften Verbreitung der Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod in Form einfach zusammengesetzter anorganischer Salze [2]) sowohl in der leblosen wie in der lebenden Natur haben die vier Glieder der Halogengruppe als Bausteine in den Molekülen organischer Substanzen nur ein spärliches und engbegrenztes Vorkommen. Wenn also die organisch gebundenen Halogene im Haushalt der lebenden Natur wohl kaum eine so wichtige Rolle spielen, wie etwa Schwefel oder Phosphor oder gar die vier organogenen Elemente, so sprechen doch manche Anzeichen dafür, daß sie für spezielle Funktionen des lebenden Organismus von weittragender Bedeutung sind.

Darauf deutet schon die Tatsache hin, daß Chlornatrium einen auf die Dauer vollkommen unentbehrlichen Bestandteil der tierischen und menschlichen Nahrung darstellt [3]), und daß auch sowohl Alkalibromid wie -jodid als wichtige Arzneimittel starke physiologische Wirkungen spezifischer Art ausüben [4]). Denn diese Erscheinungen legen den Gedanken nahe, daß hier die Bildung organischer Halogenverbindungen, die für die Lebensvorgänge erhebliche Wichtigkeit haben, im Spiele ist [5]). In der Tat findet sich z. B.

---

[1]) Unter tatkräftiger Unterstützung durch Herrn cand. chem. P. Winterfeld.

[2]) „Halogen" = Salzbildner.

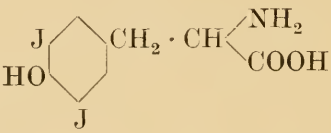
[3]) Vgl. z. B.: E. Schmidt, Lehrbuch der pharm. Chemie, Braunschweig (F. Vieweg u. Sohn) *1898*, I, 513.

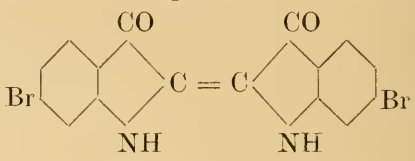
[4]) Vgl. E. Schmidt, a. a. O., I, S. 520, 530, 532.

[5]) Vgl. O. Loeb, Ch.-Z. *35*, 1106 (1911); O. Loew, Prometheus *30*, 1; C. *1919*, I, 385.

Jod in organischer Bindung in Form von Jodeiweiß[1]) als ein regelmäßiger Bestandteil in der Schilddrüse der Wirbeltiere[2]), wo es zweifellos einen maßgebenden Einfluß auf deren spezifische Funktion ausübt.

Auch vermögen viele Seepflanzen und Seetiere mit Hilfe der im Meereswasser gelösten Salze organische Halogenverbindungen aufzubauen. So reichern z. B. die als Kelp bezeichneten Seewasseralgen, besonders die Laminariaarten, Jod in ihren Geweben an[3]); sie waren daher lange Zeit die einzige und sind auch heute noch eine wesentliche technische Quelle für Jod[4]). Ferner wurden in Schwämmen jodhaltige Eiweißkörper festgestellt[5]). In der Koralle Gorgonia Cavoloni wurde durch Spaltung der in ihr enthaltenen Eiweißkörper „Jodgorgosäure" (= 3,5-Dijod-tyrosin) (I)[6]), in den Purpurschnecken des Mittelländischen Meeres die Leukoverbindung des 6,6-Dibrom-indigos (II), des Purpurs der Alten, aufgefunden und isoliert[7]).

I. 

II. 

Brom ist ein normaler Bestandteil des menschlichen Organismus, in den es durch die festen und flüssigen Nahrungsmittel hineingelangt, und findet sich daher stets im Harn[8]), ebenso fast immer in der Schilddrüse und im Gehirn[9]).

Auch organisch gebundenes Fluor scheint eine wichtige Rolle im Tierkörper zu spielen[10]). Sowohl in den Geweben mit lebhafter Lebenstätigkeit (Muskeln, Drüsen, Nervensubstanz), als auch in den verschiedenen für die Lebenstätigkeit oder die Ernährung bestimmten Ausscheidungen (Blut, Milch usw.) ist es durch Vermittlung organischer Stickstoffverbindungen an Phosphor gebunden, dessen Bindung in der Zelle es sichert oder vervollständigt. In den langsamer wachsenden Geweben mit weniger lebhafter Lebenstätigkeit (Knochen, Knorpeln, Sehnen) ist ebenfalls Fluor vorhanden, aber anscheinend z. T. schon in anorganischer Bindung. Endlich in den

[1]) E. Baumann, H. *21*, 319 (1895/96); E. Baumann und Roos, H. *21*, 481 (1895/96); E. Baumann, H. *22*, 1 (1896/97); H. Pauly und K. Gundermann, B. *41*, 3999 (1908); F. Blum und R. Grützner, H. *91*, 400 u. *92*, 360 (1914); C. *1914*, II, 495 u. *1915*, I, 96.

[2]) A. T. Cameron, Journ. of Biol. Chem. *18*, 335; C. *1914*, II, 1165; N. H. Martin, Ch.-Z. *36*, Ref. 650 (1912).

[3]) G. Sharp, Pharm. Journ. [4], *37*, 98 (1913); Ch.-Z. *37*, Ref. 565 (1913); A. T. Cameron, a. a. O.; J. T. Groll und N. Keulemans, Pharm. Weekblad *51*, 267; C. *1914*, I, 1511. [4]) Siehe darüber z. B.: Ch.-Z. *43*, 772 (1919).

[5]) H. Pauly und K. Gundermann, a. a. O.; C. Neuberg, Bioch. Zschr. *27*, 261; C. *1910*, II, 1062 (Isolierung einer starkjodierten Monoaminosäure).

[6]) E. Drechsel, Z. B. *33*, 90 (1896); M. Henze, H. *38*, 60 (1903) u. *51*, 64 (1907); H. L. Wheeler und G. S. Jamieson, Am. *33*, 365 (1905); H. L. Wheeler, Am. *38*, 356; C. *1907*, II, 1619; E. Abderhalden und M. Guggenheim, B. *41*, 1238 (1908); A. Oswald, H. *59*, 321 (1909) u. H. *65*, 141 (1910). — Siehe auch S. 877.

[7]) P. Friedländer, B. *42*, 765 (1909).

[8]) A. Rahnteau, Elements de Toxicologie, Paris 1873, S. 359; J. Guareschi, Fr. *52*, 543 (1913); A. Labat, C. r. *156*, 255; C. *1913*, I, 943.

[9]) A. Labat, a. a. O.

[10]) A. Gautier und P. Clausmann, Ch.-Z. *37*, 795, 848, 1090 (1913); C. *1913*, II, 971.

Geweben mit zweifelhafter Lebenstätigkeit, die dem mechanischen Körperschutz oder dem Körperschmuck dienen (Haare, Federn, Nägel, Epidermis), scheint es ausschließlich in Gestalt rein anorganischer Fluorphosphate vorzuliegen; in dieser anorganischen Form wird das Fluor, unbrauchbar geworden für die Lebensvorgänge, durch den Ausfall und die Abnutzung der Haare, Nägel usw. aus dem Organismus allmählich wieder ausgeschieden[1]). — Auch in vielen Getreidearten ist Fluor nachweisbar[2]).

Über das Vorkommen organischer Chlorverbindungen in der Natur ist wenig bekannt. Für die Pflanzen scheint Chlor nicht zu der Reihe der unentbehrlichen Elemente zu gehören, sondern nur als Reizmittel für den Stoffwechsel zu dienen[3]).

B. Die Bedeutung organischer Halogenverbindungen im chemischen Laboratorium und in der Industrie.

Unter den synthetisch hergestellten Halogenkörpern, die eine große praktische Bedeutung haben, befinden sich erstens Lösungsmittel, zweitens Farbstoffe und drittens Medikamente.

a) *Halogenhaltige organische* **Lösungsmittel.**

Von chlorhaltigen flüssigen Verbindungen kommen als Lösungsmittel hauptsächlich die folgenden in Betracht[4]); aus der Paraffinreihe: Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff (genannt „Tetra"), sym. Tetrachlor-äthan ($C_2H_2Cl_4$), Pentachlor-äthan (C_2HCl_5); aus der Olefinreihe: sym. Dichlor-äthylen ($C_2H_2Cl_2$), Trichlor-äthylen (C_2HCl_3; genannt „Tri"), Perchlor-äthylen (C_2Cl_4); aus der aromatischen Reihe: Monochlor-benzol, p-Dichlor-benzol. Alle diese Flüssigkeiten, die als Lösungs- und Extraktionsmittel für die mannigfachsten technischen Rohstoffe, wie Harze, Kopale, Bitumina, Erdwachs, Paraffin, ätherische und fette Öle, Wachse usw. sowohl in der Technik wie im chemischen Laboratorium für präparative und analytische Zwecke wertvolle Dienste leisten, haben vor Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Benzol den Vorzug, nicht feuer- und explosionsgefährlich zu sein[5]). Neuerdings kommt auch Methylenchlorid als leichtflüchtiges unentzündliches Lösungs- und Extraktionsmittel in den Handel.

b) *Halogenhaltige organische* **Farbstoffe.**

Unter den halogenhaltigen Verbindungen von technischer Bedeutung für die Farbstoffchemie ist namentlich Eosin (= Tetrabrom-fluorescein; Formel S. 854) und eine Anzahl Küpenfarbstoffe zu nennen, von denen besonders die verschiedenen halogenierten Indigos im Vordergrunde des Inter-

[1]) A. Gautier, C. r. *158*, 159; C. *1914*. I. 899 u. Ch.-Z. *38*, 232 (1914).

[2]) U. Alvisi, G. *42*, II. 450 (1912); C. *1913*, I. 30.

[3]) P. Koenig, Ch.-Z. *35*, 1102 (1911).

[4]) Vgl. R. Kempf, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden (herausgeg. v. E. Abderhalden), Bd. I, S. 188 u. 194 (1910); Bd. VIII, S. 368—372 (1915) — Siehe auch: Konsortium f. elektrochem. Industrie, Nürnberg, Ch.-Z. *31*, 1095 (1905) u. *35*, 1053 (1911); Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Ch.-Z. *32*, 256 (1908). — Vgl. auch: Ch.-Z. *43*, 771 (1919).

[5]) Tetrachlorkohlenstoff dient unter dem Namen „Pirene" sogar als Feuerlöschmittel; vgl. z. B.: Ch.-Z. *43*, 769 (1919).

esses stehen, wie der überaus große Umfang der modernen Patentliteratur über diesen Gegenstand beweist[1]). Im praktischen Teil der vorliegenden Arbeit werden einige methodisch besonders wichtige Halogenierungen von Indigo angegeben werden (vgl. S. 805, 849, 855, 858).

c) *Halogenhaltige organische* ***Arzneistoffe.***

Organische Halogenverbindungen, die wegen ihrer physiologischen Wirksamkeit medizinische Bedeutung erlangt haben, liegen in unübersehbarer Fülle vor. Namentlich organische Brom- und Jodpräparate spielen in der Therapie und Pharmazie eine sehr bedeutende Rolle.

Es seien hier nur hervorgehoben: Aethylchlorid, Chloroform, Chloralhydrat; Bromural (α-Brom-isovaleryl-harnstoff), Adalin (α-Brom-diäthylacetyl-harnstoff), Bromoform, Brom-albumin (Bromalbacid); Jodoform, Sajodin (Calciumsalz der Monojod-behensäure). Jodipin (Jodfett).

d) *Organische Halogenverbindungen als* ***Ausgangsstoffe bei organischen Synthesen.***

Noch wichtiger für Wissenschaft wie Technik und von weit vielseitigerem Interesse als fertige organische Halogenkörper sind halogenhaltige organische Verbindungen als Zwischenprodukte bei chemischen Umsetzungen und Synthesen. Von den zahllosen wichtigen Anwendungen, die in präparativer Richtung organische Halogenkörper gefunden haben, sei nur an die Synthesen von Wurtz, Fittig, Friedel-Crafts, Sandmeyer, Grignard usw. erinnert (vgl. die Abschnitte „Kondensation" von R. Kempf, Bd. II, S. 549ff., ferner „Organo- und Organazo-Metallverbindungen", Bd. IV).

e) *Organische Halogenverbindungen in* ***analytischer Anwendung.***

Endlich haben organische Halogenverbindungen in analytischer und diagnostischer Beziehung eine große praktische Bedeutung, namentlich auf dem Gebiete der Fette und Öle. Die sog. v. Hüblsche „Jodzahl"[2]) eines Öles bedeutet die Halogenmenge, berechnet als Gramm Jod, die von 100 Gramm Substanz unter bestimmten Verhältnissen absorbiert wird; sie ist eines der wichtigsten Kriterien bei der Prüfung der Reinheit der Öle und Fette, indem sie das in diesen vorliegende Mischungsverhältnis von ungesättigten gegenüber gesättigten Glyceriden zum Ausdruck bringt. Die Jodzahl der pflanzlichen trocknenden Öle beträgt 130—200, die der halbtrocknenden Öle 95—130 und die der nichttrocknenden < 95, während sie bei tierischen Fetten von Landtieren unter 80, von Seetieren (Tranen) gewöhnlich über 100 liegt[3]). Auch für die Struktur der Glieder der Ölsäurereihe ist der Ausfall der Jodzahlbestimmung von großer Bedeutung: je weiter die Doppelbindung von der Carboxylgruppe entfernt ist, um so mehr nähern

---

[1]) Siehe z. B.: R. Bohn, B. *43*, 991—994 (1910); E. Grandmougin, Ch.-Z. *35*, 1158 (1911).

[2]) Über die Modifizierung der Hüblschen Methode nach Hanus siehe z. B.: D. Holde, Z. ang. *35*, I, 312 (1922).

[3]) Vgl. D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. Berlin (Jul. Springer), 5. Aufl. (*1918*), S. 562; Hans Meyer, Analyse und Konstitutions-

sich die gefundenen Jodzahlen den theoretischen Werten[1]) (siehe auch S. 857 u. 889).

Auch die sog. „Hexabromidzahl" der trocknenden Öle ist eine wichtige Konstante. Sie gibt die aus 100 g Fettsäure gefällte Menge Hexabromid an und ist daher ein Maß für den Gehalt eines Öles an Linolensäure ($C_{17}H_{29} \cdot COOH$), die sechs Atome Halogen aufnimmt (Ölsäure, Linolsäure, Isolinolensäure werden nicht gefällt[2]) (vgl. S. 844—845).

Zum Schluß sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß sich außer diesen ungesättigten Verbindungen auch eine große Reihe anderer organischer Substanzen und ganzer Körperklassen durch Titration mit Brom oder Jod quantitativ bestimmen lassen, z. B. Phenole[3]), Salicylsäure[4]), Phenylhydrazin[5]), Diazoverbindungen[6]), Kautschuk[7]), Tyrosin[8]), Harnsäure[9]), Antipyrin[10]) usw. (vgl. z. B. S. 846, 849, 852, 857, 880, 882, 891, 894). In allen diesen Fällen bilden quantitativ verlaufende Halogenierungen die Grundlage der Verfahren.

Wie aus den vorstehenden Darlegungen (unter d und e) erhellt, ist also die Darstellung organischer Halogenverbindungen im chemischen Laboratorium in den meisten Fällen nicht Selbstzweck, sondern Mittel zum Zweck.

II. Einteilung des behandelten Stoffgebietes.

Im folgenden werden zunächst die Methoden behandelt, die zur Einführung von Halogen in organische Substanzen („Halogenieren") dienen ***(Erster Teil).***

Darauf folgen einige Nachträge über die im übrigen a. a. O. behandelte qualitative und quantitative Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen ***(Zweiter Teil).***

Am Schluß werden die Arbeitsmethoden erörtert, mit deren Hilfe man das Halogen aus organischen Substanzen wieder entfernt („Dehalogenieren im *engeren* Sinne") oder es gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauscht („Dehalogenieren im *weiteren* Sinne") ***(Dritter Teil).***

---

ermittlung organischer Verbindungen, Berlin (Jul. Springer), 3. Aufl. (1916), S. 961, 963, 970, 1024; W. Fahrion, Die Chemie der trocknenden Öle, Berlin (Jul. Springer) *1911*, S. 65, 72; A. Eibner, Über fette Öle, Leinölersatzmittel und Ölfarben, München (B. Heller) *1922*, S. 3, 33, 119, 263.

[1]) G. Poncio und C. Gastaldi, G. *42*, II, 92 (1912); C. *1912*, II, 1154.

[2]) D. Holde, a. a. O., S. 570; H. Meyer, a. a. O., S. 960; W. Fahrion, a. a. O., S. 77, 241; A. Eibner, a. a. O., S. 4, 6, 177.

[3]) H. Meyer, a. a. O., S. 481—485; L. V. Redman und E. O. Rhodes, J. of J. (I), *4*, 655 (1912); C. *1913*, I, 847.

[4]) A. und H. Taub, Journ. Amer. Pharm. Assoc. *11*, 517 (1922).

[5]) H. Meyer, a. a. O., S. 703. [6]) H. Meyer, a. a. O., S. 861.

[7]) Siehe z. B.: V. Grafe, Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. (herausgeg. v. E. Abderhalden), Berlin-Wien (Urban u. Schwarzenberg), Bd. VI, S. 137 (1912).

[8]) R. H. A. Plimmer und E. C. Eaves, Biochem. Journ. *7*, 297 (1913); C. *1914*, I, 575.

[9]) Titration von Harnsäure mit Jod: P. P. Pizzorno, Bol. *50*, 237ff. (1911); Ch.-Z. *35*, Ref. 402 (1911). — Das Verfahren wurde von H. Caron nachgeprüft und verbessert; Ann. chim. analyt. *17*, 123 (1912); Ch.-Z. *36*, Ref. 339 (1912).

[10]) J. M. Kolthoff, Phrm, W. *60*, 194 (1923); Ch.-Z. 47, Ref. 134 (1923) und C. *1923*, II, 886.

Den weitaus größten Raum beansprucht in der folgenden Abhandlung der erste Teil. Der rein äußerliche Grund hierfür liegt darin, daß die Themata der übrigen Teile bereits größtenteils an anderen Stellen des vorliegenden Handbuchs ausführlich bearbeitet worden sind. Auf die in Betracht kommenden Orte wird im folgenden bei den betreffenden Kapiteln verwiesen.

Erster Teil.

Einführung von Halogen in organische Verbindungen.

(Halogenieren.)

Vorbemerkung.

Mit **Halogenieren im weitesten Sinne des Wortes** bezeichnet man wohl am besten jede Einführung von Halogen in eine organische Substanz, ohne Rücksicht darauf, ob das Halogen in der halogenierten Verbindung direkt oder durch Vermittlung eines anderen Elementes an Kohlenstoff gebunden ist, ferner ohne Rücksicht darauf, ob die halogenierte Substanz in Lösung so dissoziiert ist, daß man das Halogen durch die gewöhnlichen Ionenreaktionen nachweisen kann oder nicht. In diesem Sinne würde z. B. auch — entgegen der üblichen Ausdrucksweise — die Darstellung von Haloidsalzen der Amine und von quaternären Ammoniumbasen sowie die Gewinnung der isologen Oxoniumsalze unter den Begriff Halogenieren fallen.

Da es sich jedoch beim Halogenieren in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle darum handelt, das Halogen direkt mit einem Kohlenstoffatom zu verknüpfen, so soll im folgenden nur von diesem **Halogenieren im engeren Sinne (Kohlenstoff-halogenierung)** die Rede sein[1]).

Da sich das in organische Substanzen eingeführte Halogen in seinen Funktionen meist nicht unwesentlich unterscheidet, je nachdem es an ein Kohlenstoffatom eines ringförmigen oder eines offenen Kohlenstoffskeletts gebunden ist, so ergibt sich die Einteilung der „Kohlenstoffhalogenierung" weiter in der Weise, **daß man zwischen aromatisch und aliphatisch gebundenem Halogen unterscheidet.** Bei aromatischen Substanzen mit Seitenketten kann das Halogen durch Variation der Arbeitsweise entweder in den Kern oder in die Seitenkette dirigiert werden (vgl. S. 813 ff.).

Das kernständige Halogen ist im allgemeinen schwerer beweglich als das in der Seitenkette befindliche[2]) (siehe z. B. S. 902).

$C_6H_4Cl \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	$p\text{-}C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$
o-, m-, p-Chlortoluol	1¹-Chlortoluol = Benzylchlorid	1¹,4-Dichlortoluol = p-Chlorbenzylchlorid

Die fett gedruckten Chloratome sind schwer, die übrigen leicht beweglich.

Ein anderes Einteilungsprinzip der Halogenierungsmethoden besteht darin, daß man zwischen **direkter** und **indirekter** Halogenierung unterscheidet.

---

[1]) Über Halogenierung am Stickstoff siehe das Kapitel „Aminogruppe", IV. Bd.

[2]) Über labiles Halogen in aromatischen Verbindungen vgl. F. Ullmann, A. *366*, 79 (1909). — Siehe auch Kap. 15.

Die **direkte Halogenierung** begreift alle die Vorgänge, die unmittelbar zur Verkettung von Kohlenstoff und Halogen führen. Hierhin gehört die Substitution von Wasserstoff durch Halogen und die Addition von Halogen an ungesättigte Bindungen (vgl. II. Bd., S. 763 u. 817). Unter die Bezeichnung **indirekte Halogenierung** gehören dann alle die Prozesse, bei denen nicht Wasserstoff, sondern ein anderes Element oder eine Atomgruppe durch Halogen substituiert wird. Wie sehr diese zweite Kategorie von Arbeitsmethoden die Bezeichnung indirekt verdient, erhellt aus dem wichtigsten hierher gehörenden Beispiel: dem Ersatz eines Wasserstoffatoms über die Nitro-, Amino- und Diazogruppe durch Halogen (vgl. S. 797 u. 829). So umständlich diese Art der Halogenierung auch auf den ersten Blick erscheinen mag, so groß ist dennoch ihre praktische Bedeutung, vor allem auch deshalb, weil die Stellung des Halogens in einem auf diesem Wege halogenierten Körper gewöhnlich ohne weiteres eindeutig festliegt[1]). Dieser Umstand ist wichtig, weil bei der Mehrzahl der Halogenierungsreaktionen Gemenge der verschiedenen möglichen Isomere entstehen. Kronstein, der hierauf hinweist, gibt gleichzeitig an, auf welche Weise es möglich ist, den Eintrittsort des Halogens im Molekül zu beeinflussen[2]).

Von den vier Halogenen spielen namentlich Chlor und Brom als Substituenten in organischen Verbindungen eine große Rolle für präparative und analytische Zwecke, sowohl in der Technik wie im wissenschaftlichen Laboratorium. Die Anwendung von Jod tritt dagegen etwas in den Hintergrund, und die Einführung von Fluor in organische Substanzen ist bisher von ganz untergeordneter Bedeutung.

Durch Eintritt von Halogenatomen in das Molekül einer organischen Substanz entstehen entweder einfache oder gemischte Halogenverbindungen, je nachdem die Halogenatome gleichartig oder ungleichartig sind

C_6H_5Cl	C_6H_4ClFl	$C_6HCl_3J_2$
Chlorbenzol	Chlor-fluorbenzol	1,2,4-Trichlor-dijodbenzol
einfache	gemischte	
Halogenverbindung		

Im folgenden werden die wichtigsten Methoden der „Halogenierung im engeren Sinne“ in der Reihenfolge steigender Atomgewichte der vier Halogene behandelt, also zunächst das **Fluorieren** (S. 796ff.), sodann das **Chlorieren** (S. 798ff.), darauf das **Bromieren** (S. 843) und endlich das **Jodieren** (S. 875). Es sei nochmals hervorgehoben, daß einzelne Abschnitte, — z. B. die Addition von Halogen oder von Halogenwasserstoff an ungesättigte Bindungen, die Darstellung von Säurehaloiden, ferner die Chlorierung und Bromierung bei Gegenwart von Katalysatoren und unter der Einwirkung von Lichtstrahlen — hier nur andeutungsweise beschrieben werden, weil diese Methoden an anderen Stellen des Handbuches ausführlich behandelt worden sind.

---

[1]) Soweit diese indirekten Halogenierungsmethoden an anderen Stellen des Handbuches beschrieben sind, wird darauf in der vorliegenden Abhandlung nicht näher eingegangen, sondern nur ein Seitenhinweis jener Stellen gegeben.

[2]) Siehe im übrigen: H. Kronstein, B. *54*, 1 (1921).

Erster Abschnitt:

Fluorieren.

Vorbemerkung.

Die experimentellen Schwierigkeiten, elementares Fluor herzustellen und damit zu operieren, verbieten die direkte Anwendung dieses Halogens als allgemeines Halogenierungsmittel. Auch wirkt elementares Fluor meist zu heftig auf organische Substanzen ein — bisweilen unter Detonation und Feuererscheinung und oft unter Zerstörung des Moleküls bis zur Bildung von Fluorwasserstoff und Kohlenstoff-fluoriden[1]).

Die Einführung von Fluor in organische Substanzen geschieht daher fast ausnahmslos auf indirektem Wege: entweder durch Umsetzung von Chlor-, Brom- oder Jodderivaten mit Fluormetallen (hauptsächlich Fluorsilber) oder durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Diazokörper oder Diazo-aminoverbindungen.

Kapitel I.

Fluorierung mit Hilfe von Fluormetallen.

a) *Durch die Einwirkung von Fluorsilber auf Jodalkyle bilden sich Fluoralkyle*[2]):

$$R \cdot J + AgF = R \cdot F + AgJ.$$

Darstellung von Fluor-äthyl[3]). $C_2H_5 \cdot J + AgF = C_2H_5 \cdot F + AgJ$. Man läßt Jodäthyl auf Fluorsilber tröpfeln und befreit das sich entwickelnde Gas vom Jodäthyldampf, indem man es durch ein auf —20° gehaltenes Kühlrohr und über +40° warmes Fluorsilber leitet.

Auch mehrere Jodatome in einer aliphatischen Substanz können mittels Fluorsilbers durch ebensoviele Fluoratome ersetzt werden.

Darstellung von Fluoroform[4]). $CHJ_3 \rightarrow CHF_3$. Je 1 Teil Jodoform und Fluorsilber werden innig mit Sand gemischt und in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Bei ca. 40° beginnt die Umsetzung und schreitet ganz allmählich weiter, ohne daß äußere Wärmezufuhr notwendig ist. Das freiwerdende Fluoroformgas wird mit Alkohol und dann mit Kupferchlorürlösung gewaschen. Das nun chemisch reine Fluoroform wird über Wasser aufgefangen. Ausbeute: quantitativ.

Auf ähnliche Weise kann *Tetrafluorkohlenstoff* (CF_4) aus Tetrachlorkohlenstoff dargestellt werden[5]), ferner *Methylenfluorid* (CH_2F_2) aus Methylen-

---

[1]) Vgl. H. Moissan, Le Fluor et ses composés. Paris 1900, S. 240ff.

[2]) H. Moissan, C. r. *107*, 260; C. *1888*, 1092. — Derselbe, C. r. *107*, 992; C. *1889*, I, 129. — H. Moissan und M. Meslans, C. r. *107*, 1155; C. *1889*, I, 154. — M. Meslans, C. r. *108*, 352; C. *1889*, I, 129.

[3]) H. Moissan, C. r. *107*, 260; B. *21*, Ref. S. 736 (1888).

[4]) Valentiner und Schwarz, D. R. P. 105916; Friedländer, *5*, 715; M. Meslans, C. r. *110*, 717; B. *23*, Ref. 377 (1890); vgl. auch Valentiner und Schwarz, D. R. P. 106513; Friedländer, *5*, 716.

[5]) H. Moissan, C. r. *110*, 276; C. *1890*, I, 572. — Derselbe, C. r. *110*, 951; C. *1890*, II, 82. — Berthelot, C. r. *110*, 279; C. *1890*, I, 573. — C. Chabrié, C. r. *110*, 279; C. *1890*, I, 573. — M. Meslans, Bl. [3], *3*, 244; C. *1890*, I, 750. — Derselbe, C. r. *110*, 1202; C. *1890*, II, 83.

chlorid[1]). Methylenfluorid zeigt antispetische Eigenschaften[2]), ohne irritierend zu wirken[3]).

Ebenfalls mittels Fluorsilbers lassen sich Säurechloride in Säurefluoride verwandeln. So wird Benzoylchlorid durch Fluorsilber in *Benzoylfluorid* übergeführt[4]):

$$C_6H_5 \cdot COCl \rightarrow C_6H_5 \cdot COF.$$

Jedoch ist für diese Reaktion auch fein gepulvertes und vollkommen trocknes **Fluorwasserstoff-Fluorkalium** brauchbar[5]).

b) Neben Silberfluorid kann in einigen Fällen auch mit Vorteil Quecksilber- oder Antimonfluorid (HgF_2 bzw. SbF_3) verwendet werden. So werden bei der Darstellung von Fluoracetin ($F \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$) nach der Methode von Henry[6]) aus Bromacetin ($Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$) mit Hilfe von Quecksilberfluorid bessere Ausbeuten erhalten, als mit Silberfluorid[7]).

Darstellung von Fluoracetin. Man erhitzt Bromacetin, dargestellt durch Behandlung von Diacetin $(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ mit Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, im Platinballon mit der äquivalenten Menge Quecksilberfluorid während 20 Stunden auf 140°, destilliert und bewahrt über geschmolzenem Natriumacetat auf.

Durch Verseifen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entsteht hieraus Fluor-alkohol ($FCH_2 \cdot CH_2OH$).

Auf die Verwendbarkeit von Antimonfluorid sei hier nur hingewiesen.

Bei der Darstellung von Tribrom-fluor-methan (CBr_3F) aus Bromkohlenstoff (CBr_4) mit Hilfe von Antimonfluorid (und Brom als Katalysator) erwies sich dieses zwar als gutes Fluorierungsmittel, aber die Trennung des Tribrom-fluor-methans vom Brom war schwierig, so daß es in diesem Falle vorteilhafter ist, die Fluorierung mit Fluorsilber vorzunehmen[8]).

Kapitel 2.

Fluorierung mit Hilfe von Fluorwasserstoff.

(Vgl. auch Bd. IV, den Abschnitt: „Diazo-, Azo-Gruppe usw.")

Fluorwasserstoffsäure dient als Halogenierungsmittel fast ausschließlich zum Ersatz der Diazogruppe in Diazoniumsalzen oder Diazo-aminoverbindungen durch Fluor.

Man stellt zu diesem Zweck gewöhnlich zunächst das betreffende Diazoniumsalz in der üblichen Weise dar, kuppelt es dann mit einem primären oder sekundären Amin und behandelt das Produkt mit der käuflichen konz. Flußsäure:

$$R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{N}} \vdots N \rightarrow R \cdot N : N \cdot NHR' \rightarrow R \cdot F.$$

[1]) C. Chabrié, C. r. *110*, 1202; C. *1890*, II, 83.
[2]) C. Chabrié, C. r. *111*, 794; C. *1891*, I, 749.
[3]) C. Chabrié, Bl. [3], *7*, 18; C. *1892*, I, 375.
[4]) E. Guenez, Bl. [3], *5*, 886; C. *1891*, I, 58. [5]) Borodine, A. *126*, 60 (1863).
[6]) L. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe de science *1901*, 236; C. *1901*, I, 1356. [7]) Fr. Swarts, ebenda *1914*, 7—17; C. *1914*, I, 1551.
[8]) H. Rathsburg, B. *51*, 669 (1918); C. *1918*, I, 1139.

Man kann aber auch gleich das Amin in fluorwasserstoffsaurer Lösung diazotieren und das entstandene Diazoniumfluorid durch Erwärmen zersetzen. So läßt sich z. B. p- und m-Fluor-nitrobenzol ($F \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$) aus den entsprechenden Nitranilinen ($NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$) gewinnen, während die o-Verbindung auf diese Weise nicht darstellbar ist. Sie wird durch Verseifung von o-Fluor-phenetol gewonnen.

Analog wurden gewonnen m- und o-Fluor-phenol ($F \cdot C_6H_4 \cdot OH$) aus m- bzw. o-Amino-phenol ($NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$), ferner o- und p-Fluor-phenetol ($F \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$) aus o- bzw. p-Phenetidin ($NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$) und p-Difluor-benzol ($C_6H_4F_2$) aus p-Fluor-anilin ($NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot F$)[1]).

Darstellung von p-Fluor-anisol: $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot F$.

p-Anisidin wird in rauchender Flußsäure diazotiert, das Diazoniumsalz in heiße Flußsäure getropft, das Destillat neutralisiert und das p-Fluor-anisol durch Destillation mit Wasserdampf rein isoliert.

Fluorwasserstoff wird auch in Form von 55%iger rauchender Flußsäure zur Gewinnung von Fluor-Eiweißverbindungen angewendet[2]).

Anhang: Fluoride der metallorganischen Verbindungen lassen sich zum großen Teil durch doppelte Umsetzung der entsprechenden Chloride oder Bromide bzw. Jodide mit Fluorkalium erhalten[3]).

Im übrigen sei betreffs organischer Fluorverbindungen, z. B. ihrer Bildungswärmen[4]). auf die Literatur verwiesen[5]).

Zweiter Abschnitt:

Chlorieren.

Vorbemerkung.

Die Chlorierungsmethoden werden am besten nach den Chlorierungsmitteln, die zur Anwendung gelangen, in drei Kapiteln behandelt.

Der erste Teil (Kapitel 3, S. 799) beschreibt die direkte Einwirkung von elementarem Chlor ohne Anwendung von Katalysatoren,

der zweite Teil (Kapitel 4, S. 812) die gleiche Methode, aber bei Gegenwart von Katalysatoren,

der dritte Teil (Kapitel 5, S. 819) die Anwendung chlorhaltiger Verbindungen (Phosphorchloride, Salzsäure, unterchlorige Säure usw.).

---

[1]) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique *1913*. 241ff.: C. *1913*, II, 760: I. J. Rinkes, Ch. W. *11*, 360ff. u. 952ff.; C. *1914*, I, 2036 u. II, 1432.

[2]) F. A. V. Klopfer, D. R. P. 216216; Ch. Z. *33*, Rep. 630 (1909).

[3]) E. Krause, B. *51*, 1447ff. (1918); C. *1918*, I, 886; E. Krause und E. Pohland, B. *55*, 1282 (1922).

[4]) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences *1912*, 481—523; *1909*, 26—42; C. *1912*, II, 1964; *1909*, I, 1977; derselbe, Rec. *25*, 415; 27, 119; 28, 143; C. *1906*, II, 1567; *1908*, I, 1016; *1909*, I, 1977 u. J. ch. ph. 17, 3—70; C. *1919*, III, 782.

[5]) I. J. Rinkes, Ch. W. *9*, 778; *11*, 952; C. *1912*, II, 1441; *1914*, II, 1432; F. Swarts, Rec. *28*, 166; C. *1909*, I, 1977; J. H. Slothouwer, Ch. W. *11*, 956; C. *1914*, II, 1431.

Kapitel 3.

Chlorierung mit elementarem Chlor ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren.

1. Chlorierung mit fertig gebildetem (molekularem) Chlorgas.

Chlorgas wird im Laboratorium am einfachsten den käuflichen Bomben (vgl. I. Bd., S. 665) entnommen, in denen es sich im flüssigen Zustande — bei 20° unter einem Druck von 6.6 Atmosphären — befindet. Wenn sich bei der Entnahme von Chlorgas aus der aufrecht stehenden Stahlflasche die Temperatur in dieser so stark erniedrigt, daß die Bombe äußerlich bereift und die Gasentwicklung infolge der geringen Tension des flüssigen Chlors bei niedriger Temperatur (Siedepunkt des Chlors: —33,6° bei Atmosphärendruck) gehemmt wird, so muß man die Bombe durch Auflegen heißer Tücher oder Übergießen mit heißem Wasser wieder auf die normale Temperatur bringen. Beim Arbeiten mit einer Chlorbombe ist durch Vorlegen einer leeren Waschflasche zu verhindern, daß eine Flüssigkeit (des Reaktionsgemisches oder einer zwischengeschalteten, mit Flüssigkeit beschickten Waschflasche) in den Stahlzylinder zurücksteigen kann.

Von den *chemischen Methoden der Darstellung von Chlorgas* im Laboratorium sei hier nur auf das von Graebe[1]) vorgeschlagene Verfahren näher eingegangen[2]).

Die Methode beruht auf der Oxydation von Salzsäure durch Kaliumpermanganat:

$$\underset{158{,}03}{KMnO_4} + \underset{291{,}7}{8\,HCl} = \underset{177{,}3}{5\,Cl} + MnCl_2 + KCl + 4\,H_2O.$$

Man erhält so ein ganz reines, von Sauerstoff und von Chlordioxyd freies Chlor und kann es in bequemer Weise dosieren. Um genau berechnete Chlormengen zu entwickeln, wägt man die der obigen Gleichung entsprechende theoretische Menge kristallisiertes Kaliumpermanganat ab und wendet einen Überschuß der Säure an (auf 1 Mol. Permanganat reichlich 10 Mol. Säure, statt deren 8).

Darstellung von Chlor nach Graebe[1]). *Man bringt die abgewogene Menge Kaliumpermanganat in einen Kolben und läßt aus einem mit umgebogener Spitze versehenen Tropftrichter[3]) konzentrierte Salzsäure (d = 1.17) zutropfen. Für je 10 g $KMnO_4$ sind 60—65 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.17 erforderlich. Man erhält so 11,2 g Chlor. Die Chlorbildung erfolgt anfangs in der Kälte: es scheidet sich hierbei Mangandioxyd aus, und die Flüssigkeit erwärmt sich etwas. Nachher muß man die Entwicklung durch Erhitzen zu Ende führen. Damit keine Unterbrechung des Gasstromes eintritt, ist es zweckmäßig, mit dem Erwärmen zu beginnen, sobald die Hälfte der erforderlichen Salzsäure zugegeben ist. Benutzt man zum Zutropfen die hierzu sehr zweckmäßigen Bulkschen Tropftrichter[3]), so lassen sich auch sehr bequem die letzten Mengen Chlor durch Kohlendioxyd verdrängen, indem man den Kohlensäure-Apparat mit dem Tubulus des Tropftrichters verbindet.*

An Stelle von Kaliumpermanganat kann man auch Kaliumdichromat anwenden[4]) (vgl. die Darstellung von m-Chlor-p-oxy-benzaldehyd S. 804).

---

[1]) C. Graebe, B. *35*, 43 u. 2754 (1902).

[2]) Vgl. im übrigen z. B.: E. Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. Bd. 1, S. 247ff. Siehe auch dieses Handbuch, I. Bd., S. 673.

[3]) Vgl. z. B.: C. Graebe, B. *34*, 649 (1901).

[4]) Vgl. z. B.: H. Biltz, B. *37*, 4032 (1904).

Zum *Trocknen von Chlor* dient konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphor-pentoxyd. Kautschuk und Korke werden durch einen Überzug mit Vaseline oder Paraffin gegen die zerstörende Wirkung des Halogens geschützt[1]).

Entfernung überschüssigen Chlors. Nach Beendigung der Chlorierung kann überschüssiges Chlor durch Erwärmen der Lösung oder mittels Durchleitens von Luft oder Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit aus dieser entfernt werden[2]). Auch läßt sich überschüssiges Chlor mittels schwefliger Säure (I), Natriumbisulfit (II) oder durch Quecksilber (III) auf chemischem Wege entfernen. Man setzt von dem chlorbindenden Reagens so viel zu dem Reaktionsgemisch, daß dieses seine grüngelbe Farbe verliert und nicht mehr nach Chlor riecht:

$$\text{I.}\quad H_2SO_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2\,HCl;$$
$$\text{II.}\quad NaHSO_3 + H_2O + Cl_2 = NaHSO_4 + 2\,HCl;$$
$$\text{III.}\quad 2\,Hg + Cl_2 = Hg_2Cl_2.$$

Das während der Reaktion unbenutzt entweichende Chlor wird in Kalkmilch geleitet.

Beim Arbeiten mit elementarem Chlor ist auf gute Dichtung der Apparatur zu achten und stets unter einem gut ziehenden Abzuge oder im Freien zu operieren. **Vor der Einatmung von Chlor ist zu warnen.**

Das zu chlorierende Produkt kann bei der Einwirkungstemperatur entweder gasförmig, flüssig oder fest sein.

Gase chloriert man häufig durch bloßes Zusammenleiten mit Chlor (vgl. die Darstellung von Phosgen, unten, S. 801 und II. Bd. S. 434, 973, 998).

Flüssigkeiten werden am einfachsten *chloriert*, indem man das Chlor direkt einleitet. Verläuft die Reaktion so zu heftig, so fügt man ein Verdünnungsmittel, das die Flüssigkeit löst und von Chlor nicht angegriffen wird, hinzu. Hierfür kommen namentlich Wasser, Salzsäure, Eisessig (vgl. S. 537, 572 u. 573), Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff usw., wohl auch Nitrobenzol[3]), Methylalkohol[4]) oder rauchende Schwefelsäure (vgl. S. 818) in Betracht.

Feste Körper endlich *können* in der Weise *chloriert werden*, daß man sie fein pulvert, flach ausbreitet und dann Chlor über sie leitet oder sie — wie den Kalk bei der Chlorkalkdarstellung — einer ruhenden Chloratmosphäre aussetzt. Bei unzersetzt schmelzenden oder siedenden festen Substanzen wird gelegentlich auch bis zum Schmelz- bezw. Siedepunkt der Verbindung erhitzt und dann das Chlor wie mit einer Flüssigkeit oder einem Dampf (siehe oben) zur Reaktion gebracht. In den übrigen Fällen löst man die feste Substanz in einer der oben genannten, gegen Chlor indifferenten Flüssigkeiten und leitet das Chlor in die Lösung ein.

Chlorgas wirkt als Halogenierungsmittel auf organische Substanzen entweder substituierend oder sich addierend. (Über Chlor als oxydierendes Agens siehe dieses Handbuch, II. Bd., S. 178.) In manchen Fällen wirkt es gleichzeitig chlorierend und oxydierend; z. B. erhält man

[1]) P. Klason, B. *23*, 331 (1890).
[2]) Vgl. z. B.: Emil Fischer, A. *215*, 310 (1882); R. Hafner, B. *22*, 2525 (1889).
[3]) Vgl. z. B.: Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R. P. 107721; Frdl. *5*, 302. [4]) A. Reißert, B. *44*, 866 (1911).

neben anderen Produkten *Chloral* (Trichlor-acetaldehyd), wenn man Chlor in Äthylalkohol einleitet[1]) (vgl. S. 816):

$$CH_3 \cdot CH_2OH \rightarrow CCl_3 \cdot CHO.$$

a) Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen.

(Vgl. auch II. Bd., S. 763ff. u. 817.)

1. ***Darstellung von Phosgen.*** Leitet man Chlor und Kohlenoxyd im molekularen Mengenverhältnis in eine 10 l-Flasche aus weißem Glase und von da in einen zweiten ebenso großen Kolben, so erhält man einen regelmäßigen Strom von *Phosgen* (Carbonylchlorid)[2]): $CO + Cl_2 = COCl_2$.

Zur Einleitung der Reaktion ist Sonnen- oder Magnesiumlicht notwendig (vgl. auch II. Bd., S. 973 u. 998); ist der Prozeß einmal im Gange, so geht er auch im diffusen Tageslicht weiter.

Auch ohne Sonnenlicht erhält man Phosgen, wenn man Chlor und Kohlenoxyd durch eine ca. 40 cm lange, mit Tierkohle gefüllte Glasröhre leitet (vgl. II. Bd., S. 434). Diese erwärmt sich dabei so stark, daß man sie mit feuchten Tüchern kühlen muß[3]).

2. Auf ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen, Acetylen, wirkt Chlor namentlich im Sonnenlicht sehr heftig ein, mit Acetylen erfolgt unter Umständen Verpuffung[4]):

$$\underset{\text{Acetylen}}{CH:CH} \rightarrow \underset{\substack{\text{Tetrachlor-äthan} \\ \text{(Acetylen-tetrachlorid)}}}{CHCl_2 \cdot CHCl_2}$$

Durch Erwärmen eines Gemisches der beiden Gase mit nicht mehr als 10% Chlor läßt sich die Verpuffung vermeiden, und man erhält Dichloräthylen[5]): $CH:CH \rightarrow CHCl:CHCl$.

Die Darstellung von Acetylen-tetrachlorid erfolgt vorteilhaft durch Einleiten von Chlor und Acetylen in bereits fertig gebildetes Acetylen-tetrachlorid unter dem Einfluß eines Katalysators (wie Eisen) oder von chemisch wirksamen Strahlen[6]).

3. Hochmolekulare ungesättigte Fettsäuren lassen sich in Form ihrer Salze ebenfalls direkt glatt chlorieren. Man erhält die freien gechlorten Fettsäuren in fast theoretischer Ausbeute[7]).

4. Wie Willgerodt entdeckte, haben Jod-benzol und andere im Kern jodierte Verbindungen das Vermögen, zwei Atome Chlor zu addieren und

---

[1]) J. Liebig, A. *1*, 189 (1832).

[2]) Wilm und Wischin, A. *147*, 150 (1868). — A. Emmerling und Lengyel, B. *2*, 546 (1869); vgl. Th. Kempf, Inaug.-Dissert., Leipzig 1870, S. 3. — Über Störungen bei der Darstellung von Phosgen vgl. D. L. Chapman und Fr. H. Gee, Proc. *27*, 223 (1911); Ch.-Z. *36*, Ref. 16 (1912).

[3]) E. Paternò, G. *8*, 233 (1878); C. *1879*, 112.

[4]) Vgl. Berthelot und Jungfleisch, A. Suppl. *7*, 252 (1870); A. Römer, A. *233*, 185 (1886); Schorlemmer, A. *131*, 76 (1864) und A. *132*, 234 (1864). — Siehe dagegen: Konsortium für Elektrochem. Industrie, Nürnberg, D. R. P. 154657; Frdl. *7*, 769.

[5]) Chem. Fbk. Griesheim-Elektron, D. R. P. 254069 u. 261006; Ch.-Z. *36*, Ref. 670 (1912) und *37*, Ref. 539 (1913); C. *1913*, I. 83 u. II. 1178.

[6]) G. Ornstein, D. R. P. 241559; C. *1912*, I. 174. — Franz. Pat. 420489; Ch.-Z. *35*, Ref. 259 (1911).

[7]) Franz. Pat. 426793; Ch.-Z. *35*, Ref. 459 (1911).

dadurch **Jodid-chloride**[1]) vom Typus $C_6H_5 \cdot JCl_2$ zu bilden; das Jod geht hierbei aus dem ein- in den dreiwertigen Zustand über.

Darstellung von Phenyl-jodidchlorid[2]). Man löst 5 g Jodbenzol in 10—20 g Chloroform und leitet in die Lösung Chlor ein. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Nadelbrei. Man entfernt die Mutterlauge durch ein Filter und trocknet das Jodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier.

Ebenso kann p- und o-Jod-toluol in die entsprechenden *Tolyl-jodidchloride* übergeführt werden[3]). Suspendiert man 1 g o-Jod-benzoesäure in 20 ccm Chloroform und leitet $^1/_2$ Stunde einen lebhaften Strom trockenes Chlor ein, so scheidet sich das *Jodidchlorid der Jodbenzoesäure* als gelber Körper ab[4]). Auf die gleiche Weise läßt sich o-Jodbenzoesäureester in sein Jodidchlorid verwandeln[5]).

Auch einfach[6]) und mehrfach[7]) chlorierte Jod-benzole vermögen Jodid-chloride zu bilden:

Darstellung von 2,4-Dichlor-benzol-1-jodidchlorid[8]):

Man löst das Dichlor-jod-benzol in der doppelten Gewichtsmenge Ligroin auf und leitet in die abgekühlte Lösung Chlor ein. Es fallen hierbei etwa 95% der berechneten Menge Jodidchlorid aus.

Auch Trichlor-jod-benzole vermögen Jodidchloride zu bilden[9]). Jedoch tritt merkwürdigerweise bei der Behandlung von symm. Trichlor-jod-benzol mit Chlor nur in Chloroformlösung, nicht in Ligroinlösung Reaktion ein[9]).

Wesentlich anders als die Trichlor-jod-benzole verhalten sich das as-Tetrachlor-jod-benzol und das Pentachlor-jod-benzol. Diese Substanzen bilden keine Jodidchloride mehr; das Jod ist in ihnen durch die Anreicherung von Chloratomen so gelockert, daß es aus den Verbindungen austritt, sobald genügende Mengen Chlor in deren Lösungen eingeleitet werden[10]).

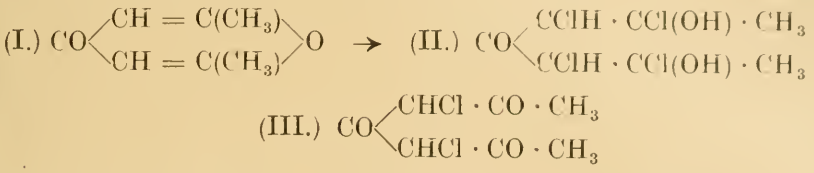
Ebenso werden aliphatische Jodide im allgemeinen von Chlor leicht zersetzt, ohne daß Jodidchloride entstehen. Jedoch gelang es J. Thiele und Peter[11]) durch Arbeiten bei der Temperatur der flüssigen Luft oder eines Gemisches von festem Kohlendioxyd und Äther aliphatische Jodidchloride darzustellen. Diese zersetzen sich alle schon weit unter 0°.

Darstellung von Methyl-jodidchlorid[12]): $CH_3 \cdot J \rightarrow CH_3 \cdot JCl_2$. Man vermischt 0,75 g Chlor in 10 ccm Tetrachlor-kohlenstoff mit 10 ccm Petroläther, kühlt in Kohlensäure-Äther ab und versetzt mit 1,5 g Jodmethyl in 10 ccm ebenfalls gekühltem Petroläther. Das Methyl-jodidchlorid fällt hierbei als schwerer, schwach gelblicher Niederschlag massenhaft aus. In geeignetem Apparat läßt es sich unter Kohlensäure-Äther-Kühlung absaugen und mit gekühltem Petroläther auswaschen. Auf einem gekühlten Tonteller möglichst getrocknet, zersetzt es sich in der Schmelzpunktskapillare etwa bei —28°. In Wasser gebracht, zerfällt es sofort in gasförmig entweichendes Chlormethyl und Chlorjod, welches sich mit dem Wasser umsetzt.

---

[1]) Bezeichnung nach C. Willgerodt, J. pr. [2], *33*, 154 (1886).
[2]) Willgerodt, l. c. [3]) C. Willgerodt, B. *26*, 358 (1893).
[4]) P. Askenasy und Victor Meyer, B. *26*, 1358 (1893); D. R. P. 71346: Frdl. *3*, 878. [5]) P. Askenasy und V. Meyer, l. c., 1361.
[6]) C. Willgerodt, B. *26*, 1532 u. 1947 (1893).
[7]) C. Willgerodt, J. pr. [2], *71*, 540 (1905); C. Willgerodt und M. Böllert. B. *43*, 2642 (1910). [8]) C. Willgerodt und M. Böllert, l. c.
[9]) C. Willgerodt und K. Wilcke, B. *43*, 2746 (1910).
[10]) C. Willgerodt und K. Wilcke, l. c., S. 2756.
[11]) J. Thiele und W. Peter, B. *38*, 2842 (1905).
[12]) J. Thiele und W. Peter, l. c., S. 2845.

5. Bemerkenswert ist auch die Einwirkung von Chlor auf Dimethylpyron (I.). Hierbei wird neben Aufhebung der Doppelbindungen durch Anlagerung von vier Atomen Chlor unter Aufspaltung des Ringes auch 1 Mol. Wasser angelagert, und es entsteht 2,6-Dichloroxy-3,5-dichlor-4-ketoheptan (II.), das beim gelinden Erwärmen oder beim Stehen an der Luft unter Salzsäureabgabe in Dichlor-diacetyl-aceton (III.) übergeht[1]):



Weiteres über die Addition von Chlor, z. B. an Benzol, siehe S. 815.

b) Substitution von Wasserstoff oder Halogen durch Chlor.

Der Austausch von Wasserstoff gegen Chlor erfolgt ganz allgemein bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen wie der aromatischen Reihe. Es findet hierbei fast stets der Ersatz des direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffes durch das Halogen statt. Wasserstoff der Carboxylgruppe wird fast nie gegen Halogen ersetzt, Wasserstoff alkoholischer oder phenolischer Hydroxylgruppen nur in seltenen Ausnahmen. Das gleiche gilt für den Wasserstoff in Aminogruppen (siehe das Kapitel „Aminogruppe"). Eine Ausnahme hiervon machen die Harnstoffderivate.

Die bei der Substitution von Wasserstoff durch Chlor auftretende Salzsäure läßt sich durch Zusatz von angefeuchtetem Calciumcarbonat oder gepulvertem Marmor der Reaktion entziehen[2]). Bei der Chlorierung von Phenoläthern, z. B. von o-Nitro-anisol, kann die verseifende Wirkung der frei werdenden Salzsäure durch Zugabe von Ameisensäure oder anderen organischen Säuren zum Reaktionsgemisch verhindert werden[3]).

Bindet man die Salzsäure nicht im Reaktionsgemisch, so leitet man die entweichenden Gase zur Absorption der Säure über Wasser.

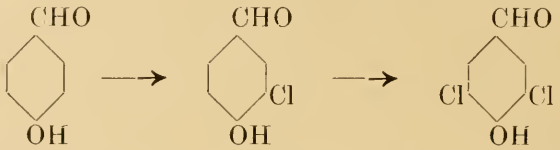
Gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan usw., werden beim bloßen Zusammenleiten mit Chlor, namentlich im Sonnenlicht, chloriert — oft unter Explosion[4]).

Den Ersatz von Wasserstoff durch Chlor in einem Carbonylkörper zeigt das folgende Beispiel.

Darstellung von Benzoylchlorid[5]). $C_6H_5 \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot COCl$. Man leitet durch Benzaldehyd trocknes Chlorgas. (Vgl. oben, S. 799.) Dieses wird unter freiwilliger starker Erhitzung absorbiert, und es entweicht Chlorwasserstoff. Die Flüssigkeit wird, während das Chlorgas noch hindurchstreicht, zum Kochen erhitzt. Wenn keine Salzsäurebildung mehr wahrzunehmen ist, ist die Reaktion beendet. Man erhält so vollkommen reines Benzoylchlorid. Sdp. 198°.

[1]) R. L. Datta und S. D. Gupta, Am. Soc. *37*, 578; C. *1915*, II. 21.
[2]) P. Fritsch, A. *279*, 310 (1894). — D. R. P. 286712; Ch.-Z. *39*, Ref. 399 (1915).
[3]) K. Öhler, D. R. P. 161664; C. *1905*, II. 183.
[4]) A. Römer, A. *233*, 185 (1886); Schorlemmer, A. *131*, 76 (1864) und A. *132*, 234 (1864).
[5]) F. Wöhler und J. Liebig, A. *3*, 262 (1832).

Leitet man dagegen in die Lösung von p-Oxy-benzaldehyd in Chloroform oder Eisessig Chlor ein, so wirkt dieses **Kernwasserstoff substituierend,** und es entsteht *m-Chlor-* bezw. *m,m-Dichlor-p-oxy-benzaldehyd*[1]):



Darstellung von m-Chlor-p-oxy-benzaldehyd[2]**).** Man leitet in eine kaltgesättigte, d. h. etwa 1%ige Lösung von p-Oxy-benzaldehyd in Chloroform unter Abkühlung mit Eis langsam nicht ganz die zur Einführung eines Chloratoms nötige Menge Chlor ein. Dieses entwickelt man aus der berechneten Menge Kaliumdichromat und konzentrierter Salzsäure (vgl. S. 799 u. 809. II. Bd., S. 763) und saugt den Rest des Chlors aus dem Entwicklungskölbchen und der Waschflasche mittels eines Luftstroms in die Chloroformlösung. Um z. B. 3 g p-Oxy-benzaldehyd in das Monochlorderivat überzuführen, löst man den Aldehyd in 300 g Chloroform und leitet das aus 2,7 g $K_2Cr_2O_7$ und konzentrierter Salzsäure entwickelte Chlor ein.

Über die Beeinflussung der Chlorierung von Aniliden durch verschiedene Substituenten sei auf die Literatur verwiesen[3]).

Ein **Austausch von Brom gegen Chlor** tritt ein, wenn man Chlor in Brombenzol einleitet[4]). Jodbenzol dagegen addiert bei der gleichen Behandlung zwei Atome Chlor und geht in *Phenyljodidchlorid* über (vgl. oben, S. 802).

Die Bildung von Jodidchloriden findet vielfach als Zwischenstufe bei Kernchlorierungen statt, indem ein Atom des zunächst am Jod angelagerten Chlors seinen Platz alsdann mit einem Kernwasserstoff tauscht, worauf unter Austritt von Salzsäure ein kernchloriertes Produkt entsteht.

Darstellung von 2-Chlor-4-jodphenol. $C_6H_3(OH)ClJ$[5]). Man leitet in eine Lösung von 10 g p-Jodphenol in 250 ccm Chlorkohlenstoff unter Eiskühlung Chlor ein. Das sich hierbei zunächst kristallinisch abscheidende Jodidchlorid $HO \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$ zersetzt sich alsbald unter Chlorwasserstoffentwicklung und Bildung von 2-Chlor-4-jodphenol.

Häufig kommt es vor, daß bei Chlorierungen gleichzeitig an mehreren Stellen Chlor eintritt, so daß es ohne weiteres nicht gelingt, Monochlor-Substitutionsprodukte zu erhalten. In solchen Fällen kann man sich manchmal dadurch helfen, daß man an den Stellen, wo kein Chlor eintreten soll, vor der Chlorierung andere Gruppen einführt und dann chloriert. Ein solcher Fall liegt z. B. beim Naphthol vor, wenn man es in sein 4-Monochlorderivat überführen will[6]). Man geht dann von der o-Carbonsäure des α-Naphtols aus.

Darstellung von 4-Chlor-1-naphthol. Man löst 50 g 1-Naphthol-2-carbonsäure heiß in 300 ccm Methylalkohol, leitet in die auf 30—40° gehaltene Lösung 19 g trockenes Chlor ein, destilliert den Alkohol auf dem Wasserbade ab, löst den Rückstand (57 g) in Wasser unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Soda und filtriert heiß. Den geringen Rückstand zieht man mit verd. Natronlauge aus, filtriert, säuert an, macht mit Soda alkalisch, filtriert zu der Hauptmenge zu und fällt nun die chlorierte Oxy-naphthoesäure in der Siedehitze aus. Ausbeute: 48,2 g = 81,5% der Theorie. (Bei Verwendung von Eisessig statt Methylalkohol als Verdünnungsmittel ist zwar die Ausbeute besser, das Produkt auch sogleich reiner, die Mischung muß aber, da die Oxy-

[1]) H. Biltz, B. *37*, 4032 (1904). [2]) H. Biltz, B. *37*, 4032 (1904).
[3]) K. J. P. Orton und H. King, Ch.-Z. *35*, 864 (1911).
[4]) A. Eibner, B. *36*, 1229 (1903).
[5]) S. A. Brazier und H. Mc. Combie, Soc. *101*, 968; C. *1912*, II, 913.
[6]) A. Reißert, B. *44*, 865 (1911).

naphthoesäure sich in Eisessig nicht löst, während der Chlorierung ständig gut gerührt werden.)

Zur Gewinnung des Chlor-naphthols aus der Chlor-oxy-naphthoesäure erhitzt man alsdann 40 g derselben mit 4 g Anilin und 200 g Naphthalin im Ölbade auf 170 bis 180°, wobei die Säure allmählich unter Gasentwicklung in Lösung geht. Wenn diese nach etwa 20—30 Minuten beendet ist, gießt man die noch flüssige Masse unter Rühren in 480 ccm heiße ½ normale Natronlauge, läßt unter Rühren erkalten, damit das Naphthalin in feiner Verteilung erstarrt, saugt ab und digeriert das Naphthalin noch 1—2mal in der gleichen Weise mit heißer verdünnter Natronlauge. Die vereinigten klaren Lösungen werden mit Salzsäure nur eben bis zur neutralen Reaktion versetzt; dadurch erreicht man, daß geringe Mengen unveränderter Säure als Natriumsalz in Lösung gehalten werden. Ausbeute: 26,1 g = 81% der Theorie.

Entsteht bei der Chlorierung einer Substanz ein Gemenge verschiedener Isomere, oder will man aus einem technischen Gemenge verschiedener Isomere das Chlorierungsprodukt des einen Bestandteiles rein abscheiden, so gelingt dies unter Umständen durch vorübergehende Einführung einer Sulfogruppe, Trennung der sulfosauren Salze auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit und Entziehung der Sulfogruppe. Dieses Verfahren findet z. B. bei der Gewinnung von reinem p-Chlor-m-kresol aus einem Gemisch von m- und p-Kresol Anwendung[1]).

In diesem speziellen Falle ist die Gewinnung von reinem p-Chlor-m-kresol aus dem technischen Gemisch von p- und m-Kresol aber auch in der Weise angängig, daß man zunächst nur so viel Chlor einleitet, als zur Chlorierung des vorhandenen m-Kresols nötig ist, da zuerst ausschließlich dieses chloriert wird. Das so erhaltene Gemisch von p-Chlor-m-kresol mit p-Kresol läßt sich dann, da die Siedepunkte der beiden Verbindungen weit genug auseinanderliegen, durch fraktionierte Destillation trennen[2]).

Nitrobenzol hat sich bei Chlorierungen (und Bromierungen, siehe S. 849) von Indigo als Lösungsmittel ausgezeichnet bewährt[3]).

Darstellung von Monochlor-indigo ($C_{16}H_9O_2N_2Cl$). Man suspendiert 20 Teile fein verteilten Indigo in 200 T. Nitrobenzol, leitet unter Umrühren und Eiskühlung einen mäßigen Strom von Chlor ein und überläßt die Reaktionsmasse, sobald die Gewichtszunahme 14 T. beträgt, 18—20 Stunden sich selbst. Dann filtriert man den Monochlor-indigo ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet. Lebhaft blaugefärbtes Kristallpulver.

Neben Nitrobenzol eignet sich für diesen Zweck auch Sulfurylchlorid als Lösungsmittel.

Darstellung von Tetrachlor-indigo[4]). Man leitet 285 Teile Chlor in eine gekühlte Suspension von 262 Teilen Indigo in 1500 Teilen Sulfurylchlorid (oder Phosphoroxychlorid). Der gebildete Chlor-indigo wird durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit Alkalilauge isoliert.

Behandelt man eine wässerige Suspension von fein gepulvertem Benzamid mit Chlorgas, so tritt Ersatz eines Amidwasserstoffatoms durch Chlor ein unter Bildung von Benzoyl-chloramid[5]) :

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NHCl + HCl.$$

[1]) A. Liebrecht, D. R. P. 233118; Ch.-Z. *35*, Ref. 216 (1911). — Vgl. auch: D. R. P. 234912; Ch.-Z. *35*, Ref. 314 (1911).

[2]) F. Raschig, D. R. P. 232071; Ch.-Z. *35*, Ref. 216 (1911).

[3]) Ges. f. chem. Industrie in Basel, D. R. P. 193971 u. Franz. Patent 386841; Ch. Z. *32*, Ref. 83 u. 420 (1908). — Vgl.: C. G. Schwalbe, Ch. Z. *33*, 967 (1909).

[4]) Bad. Anilin- u. Soda-Fbk., D. R. P. 160817; C. *1905*, II. 731 und D. R. P. 226319; Ch. Z. *34*, Ref. 503 (1910).

[5]) R. L. Datta u. T. Ghosli, Am. Soc. *35*, 1044; C. *1913*, II. 1301.

Analog wird auch im Harnstoff sowie den Carbaminsäureestern und Biureten der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch Chlor ersetzt[1]). Um bessere Ausbeuten zu erhalten, ist es vorteilhaft, zur Bindung der Salzsäure der wässerigen Lösung Zinkoxyd zuzusetzen[2]).

Darstellung von sym. Dichlor-harnstoff $CO\langle^{NHCl}_{NHCl}$[3]). Man leitet in eine Lösung von 6 g Harnstoff in 50 ccm Wasser, der 10 g Zinkoxyd zugesetzt sind, unter Umschütteln bei —5° einen raschen Chlorstrom. Das Zinkoxyd löst sich schnell und die dann klare Lösung bildet bald darauf einen dicken Kristallbrei, der schnell abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser und dann mehrmals mit trocknem Chloroform gewaschen wird. Ausbeute: 10 g.

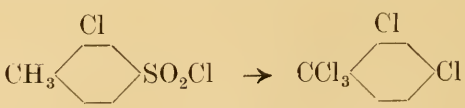
In der gleichen Weise findet bei den Phenyl-harnstoffen Ersatz des am Stickstoff stehenden Wasserstoffes statt, nur tritt hier leicht Wanderung in den Kern ein, so daß es nicht möglich ist, reine stickstoffchlorierte Derivate zu erhalten. So bildet sich 2,4-Dichlorphenyl-as-dichlorharnstoff (II), wenn man eine Lösung von Phenylharnstoff (I) in 12—15 Teilen Eisessig, die mit zwei Äquivalenten pulverisiertem Natriumacetat versetzt ist, unter Kühlung mit Chlor sättigt. Diese Verbindung lagert sich beim Eindampfen ihrer Lösung in Chloroform in 2,4-Dichlorphenyl-s-dichlorharnstoff (III) um, der zum Teil sofort in 2,4,6-Trichlorphenyl-monochlorharnstoff (IV) übergeht, so daß der 2,4-Dichlorphenyl-s-dichlorharnstoff nur äußerst schwer rein erhalten werden kann[4]):

$C_6H_5 \cdot NH\langle^{NH_2}_{}CO$ → $Cl_2C_6H_3 \cdot NH\langle^{NCl_2}_{}CO$ → $Cl_2C_6H_3 \cdot NCl\langle^{NHCl}_{}CO$ → $Cl_3C_6H_2 \cdot NH\langle^{NHCl}_{}C$

I. II. III. IV.

c) Substitution anderer Gruppen durch Chlor.

Erhitzt man 2-Chlor-1-toluol-4-sulfochlorid auf 150—200° und leitet man bei dieser Temperatur in die Flüssigkeit Chlor ein, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet, so entsteht unter Ersatz der Wasserstoffatome der Seitenkette sowie der Sulfochlorid-Gruppe 2,4-Dichlor-benzotrichlorid, das bei 20 mm Druck zwischen 155 und 159° destilliert[5]):



Neben Substitution von Sulfosäuregruppen und Wasserstoff kann gleichzeitig Oxydation eintreten. So gelangt man von der Brenzcatechinsulfosäure in Eisessiglösung durch Einleiten von Chlor zum Tetrachlor-o-benzochinon[6]):

---

[1]) F. D. Chattaway, Ch. N. *98*, 166; C. *1908*, II. 1504. — Derselbe mit D. F. S. Wünsch, Soc. *95*, 129; C. *1909*, I, 1232. — R. L. Datta, Soc. *101*, 166; C. *1912*, I, 1212. — Derselbe und S. D. Gupta, Am. Soc. *36*, 386; C. *1914*, I, 1253.

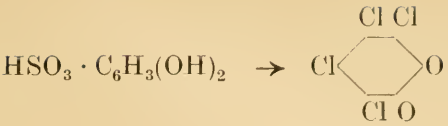
[2]) F. D. Chattaway, Soc. *95*, 464; C. *1909*, I, 840 u. 1649.

[3]) F. D. Chattaway, Soc. *95*, 464; C. *1909*, I, 840 u. 1646.

[4]) F. D. Chattaway und N. K. Chaney, Soc. *97*, 292ff.; C. *1910*, I, 1351.

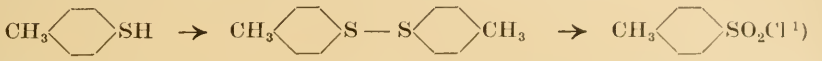
[5]) Bad. Anilin- u. Soda-Fbk., D. R. P. 234290; Ch. Z. *35*, Ref. 314 (1911). — Vgl. auch: D. R. P. 229873; ebenda, S. 79.

[6]) R. L. Datta und J. Ch. Bhoumik, Am. Soc. *43*, 303; C. *1921*, I, 993.



Behandelt man aromatische Mercaptane in Eisessig mit Chlor, so bilden sich die entsprechenden Sulfochloride; als Zwischenprodukte entstehen die Disulfide.

Darstellung von p-Toluol-sulfochlorid aus p-Thiokresol.



Man sättigt die Lösung von 1 Teil p-Thiokresol in 5 Teilen Eisessig mit Chlor, läßt einige Zeit stehen und dunstet das Lösungsmittel ab. Das Sulfochlorid bleibt in dicken, weißen, blätterförmigen Kristallen vom Schmp. 69° zurück.

2. Chlorierung mit verflüssigtem Chlor.

In manchen Fällen kann auch verflüssigtes Chlor mit Vorteil als Chlorierungsmittel bei gewöhnlichem Druck dienen[2]). Flüssiges Chlor läßt sich wie flüssiges Brom auf organische Substanzen zur Anwendung bringen, nur ist die Handhabung mit jenem natürlich viel unbequemer als mit diesem (Kühlung mit Chlorcalcium und Schnee).

Bei der Einwirkung von flüssigem Chlor auf Trimethyl-äthylen $(CH_3)_2C : CH(CH_3)$ bilden sich neben einer unbedeutenden Menge der Verbindungen C_5H_9Cl und $C_5H_{11}Cl$ hauptsächlich die Körper $C_5H_{10}Cl_2$ und $C_5H_8Cl_4$. Die Reaktion verläuft also wesentlich anders als mit gasförmigen Chlor.

3. Chlorierung mit verdünntem oder gelöstem Chlorgas.

Um eine zu heftige Wirkung von Chlor auf die zu chlorierende Substanz abzuschwächen, kann man das Chlorgas durch Beimengung eines indifferenten Gases (Luft, Kohlendioxyd usw.) verdünnen[3]) oder es in einer indifferenten Flüssigkeit (s. unten) auflösen und diese Lösung in beliebiger Konzentration, eventuell in großer Verdünnung, allmählich mit der organischen Verbindung zur Reaktion bringen.

Anderseits kann man durch Behandlung von gechlorten Produkten mit starken Lösungen von Chlor zu höher chlorierten Produkten kommen. Chloriert man z. B. Anthracen oder chlorierte Anthracenabkömmlinge mit einer eisgekühlten, frisch bereiteten, 7—8%igen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, so gelangt man zu höher chlorierten Produkten[4]), wie Tetrachlor-dihydro-anthracen aus Dichlor-anthracen.

Das Lösungsmittel kann auch insofern fördernd auf eine Chlorierung wirken, als es das chlorierte Produkt unter Bildung einer Additionsverbindung der Reaktion entzieht.

[1]) Th. Zincke und W. Frohneberg, B. *43*, 837 (1910).

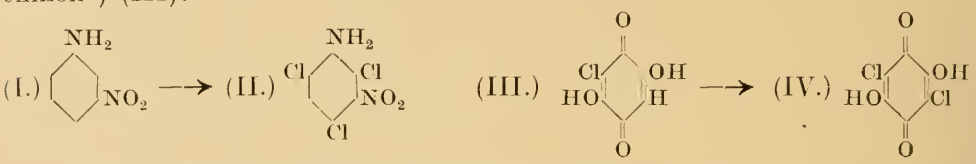
[2]) J. Kondakoff, B. *24*, 931 (1891).

[3]) Über Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtszustände zwischen Methan und verdünntem Chlor vgl.: F. Martin und O. Fuchs, Z. El. *1921*, 150.

[4]) C. Liebermann und M. Bendet, B. *47*, 1011 (1914) und D. R. P. 283106 der F.-F. vorm. Meister, Lucius u. Brüning; Ch. Z. *1915*, R., 246.

Darstellung von Tetraphenyl-äthylenchlorid $(C_6H_5)_2C(Cl) \cdot C(Cl)(C_6H_5)_2$[1]. Man leitet in eine kalte Lösung von Tetraphenyl-äthylen in Chloroform Chlor bis zur Sättigung ein, dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein, trennt die ausgeschiedenen Krystalle $(C_6H_5)_2CCl \cdot CCl(C_6H_5)_2$, 2 $CHCl_3$, von der Flüssigkeit und läßt sie mehrere Stunden an der Luft stehen. Dabei verlieren sie das Krystall-Chloroform.

Mit Luft wurde z. B. das Chlor bei der Darstellung von *2,4,6-Trichlor-3-nitranilin* (II) aus m-Nitranilin (I) vermischt[2]), und mit Kohlendioxyd bei der Gewinnung von *Chloranilsäure* (IV) aus 6-Chlor-2,5-dioxy-p-benzochinon[3]) (III):



Als **flüssige Verdünnungsmittel für Chlorgas** kommen hauptsächlich die folgenden in Betracht: Wasser[4]), Schwefelsäure[5]), Phosphoroxychlorid[6]), Nitrobenzol[6]), Chloroform[7]), Tetrachlorkohlenstoff[8]), Tetrachlor-äthan[9]), Eisessig[10]) u. a.

Das zeitweise beobachtete Sinken des Titers von Chlorlösungen in Eisessig ist auf Verunreinigungen der Handelsessigsäure zurückzuführen[11]). Man kann sie davon befreien, indem man sie über Phosphor-pentoxyd destilliert. Man erhält so bei einer Ausbeute von 85—90% eine Essigsäure, die nur Spuren (0,009 bis 0,04%) Essigsäure-anhydrid enthält.

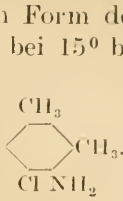
Eine verdünnte Lösung von Chlor in Essigsäure eignet sich besonders für die Chlorierung von Aminen und Phenolen, die leicht überchloriert oder oxydiert werden. Da das Chlor in einer solchen verdünnten Lösung aber bald verbraucht wäre, zum mindestens sich die Konzentration dauernd ändern würde, so ist es vorteilhaft, dasselbe stets sich neu bilden zu lassen. Eine solche Möglichkeit gibt uns die umkehrbare Reaktion zwischen Acylchloraminen und Chlorwasserstoffsäure[12]):

$$Ar \cdot NH \cdot Ac + Cl_2 \rightleftarrows Ar \cdot NCl \cdot Ac + HCl.$$

Bedingung für die Durchführbarkeit ist, daß weder von der Essigsäure (siehe oben) noch von dem Chloramin Chlor verbraucht wird; es kommen deshalb für den Zweck hauptsächlich die Chloramine des 2,4-Dichloranilids und des p-Nitro-acetanilids in Betracht. Man verfährt in der Weise, daß man molekulare Mengen des Chloramins und der zu chlorierenden Substanz in Eis-

[1]) J. F. Norris, R. Thomas und E. M. Brown, B. *43*, 2940 (1910).
[2]) C. Langer, A. *215*, 109 (1882).
[3]) F. Kehrmann und W. Tiesler, J. pr. [2], *40*, 486 (1889).
[4]) O. N. Witt B. *8*, 143 (1875). — Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser vgl. auch: W. Beiblätter, *39*, 354. [5]) E. Seelig, J. pr. *39*, [2], 180 (1889).
[6]) Emil Fischer u. F. Ach, B. *39*, 429 (1906); Böhringer u. Söhne, D.R.P. 145880; Friedländer, *7*, 675. [7]) E. Grimaux, B. *5*, 222 (1872).
[8]) A. Michael, J. pr. [2], *46*, 225 (1892).
[9]) Konsortium f. elektrochem. Ind., Nürnberg, Ch. Z. *31*, 1095 (1907).
[10]) E. Seelig, J. pr. [2], *39*, 181 (1889); siehe auch dieses Handbuch, diesen Bd., S. 573, 578.
[11]) K. J. P. Orton, M. G. Edwards und H. King, Ch. Z. *1911*, 688.
[12]) Vgl. K. J. P. Orton und W. J. Jones, Soc. *95*, 1456/64 und *99*, 1185; C. *1909*, II, 1221/2 und *1911*, II, 542.

essig löst, $^1/_{100}-^1/_{20}$ Mol. Salzsäure in Form der konstant siedenden wässerigen Lösung zugibt und im Dunkeln bei 15° bis zum Verschwinden des aktiven Chlors stehen läßt.

Darstellung von 5-Chlor-m-xylidin,  — 10 g Aceto-m-xylidid, in 100 ccm Eisessig gelöst, werden mit einer Lösung von 14,62 g Acetyl-chloramino-2,4-chlorbenzol in 400 ccm Eisessig gemischt, 0,5 ccm Salzsäure (= $^1/_{20}$ Äquivalent) hinzugefügt und 70 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Verdünnt man dann mit dem gleichen Volumen Wasser, so fällt die Hauptmenge des Dichlor-acetanilids aus. Beim weiteren Verdünnen bis zu einem Essigsäuregehalt von 5% fällt ein Gemenge von Dichlor-acetanilid und 5-Chlor-m-xylidid aus. Der Rest wird dann durch Ausziehen mit Chloroform und Verdunsten des Chloroforms gewonnen und mit dem beim Verdünnen erhaltenen Gemisch vereinigt. Die Trennung des 5-Chlor-m-xylidids vom Dichlor-acetanilid geschieht durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei zuerst das Chlorxylidid auskrystallisiert. Dieses gibt beim Kochen mit 10%iger wässeriger Salzsäure das 5-Chlor-m-xylidin, das durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wird.

Bei der Behandlung von m-Oxy-benzoesäure in Eisessiglösung erhält man mit einem Molekül Chlor nur Monochlor-oxybenzoesäure, während sonst im allgemeinen gleichzeitig höher chlorierte Produkte entstehen[1]).

4. Chlorierung mit Chlor in statu nascendi.

Diese Chlorierungsmethode hat den Vorzug der energischeren Wirkung und außerdem der leichten Dosierbarkeit des in Reaktion tretenden Chlors.

a) Die **Arbeitsweise nach diesem Verfahren** besteht darin, daß man die Substanz in Salzsäure (oder Schwefelsäure und Kochsalz) suspendiert und dann ein Oxydationsmittel zusetzt, z. B. Kaliumchlorat (I), Natriumchlorat (II), Braunstein (III) oder Kaliumbichromat (IV).

Die **Entwicklung des Chlors** kann also nach folgenden Methoden geschehen:

I. $\underset{(122,56)}{KClO_3} + \underset{(218,82)}{6\,HCl} = \underset{(212,76)}{6\,Cl} + \underset{(74,56)}{KCl} + 3\,H_2O$

II. $\underset{(106,46)}{NaClO_3} + \underset{(218,82)}{6\,HCl} = \underset{(212,76)}{6\,Cl} + \underset{(58,46)}{NaCl} + 3\,H_2O$

III. $\underset{(86,93)}{MnO_2} + \underset{(145,88)}{4\,HCl} = \underset{(70,92)}{2\,Cl} + \underset{(125,85)}{MnCl_2} + 2\,H_2O$ bzw.:

$$\underset{(86,93)}{MnO_2} + \underset{(233,84)}{4\,NaCl} + \underset{(294,27)}{3\,H_2SO_4} = \underset{(70,92)}{2\,Cl} + \underset{(125,85)}{MnCl_2} + 2\,NaHSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

IV. $\underset{(294,20)}{K_2Cr_2O_7} + \underset{(510,58)}{14\,HCl} = \underset{(212,76)}{6\,Cl} + \underset{(316,76)}{Cr_2Cl_6} + \underset{(149,12)}{2\,KCl} + 7\,H_2O$

Bei Verwendung von Chloraten oder Chlorsäure ist zu beachten, daß bei Gegenwart von Basen unter gewissen Bedingungen explosive chlorsaure Salze entstehen können[2]).

Darstellung von p-Monochlor-anthrarufin[3]) s. Kapitel „Chinone" S. 574.

---

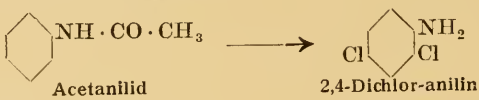
[1]) P. H. Beyer, Rec. [4], *40*, II, 621; C. *1922*, III, 1187.

[2]) Vgl. R. L. Datta und J. K. Chondhury, Am. Soc. *38*, 1079; C. *1916*, II, 565.

[3]) Wedekind u. Co., D. R. P. 167743 u. 172300; Friedländer, 8. 273.

Bei Chlorierungen von Substanzen mit leicht angreifbaren Gruppen schützt man die empfindliche Stelle im Molekül durch Einführung von Substituenten. Um z. B. zum *Dichlor-anilin* zu gelangen, chloriert man nicht die freie Base, sondern Acetanilid und spaltet nach der Chlorierung dieses Körpers die Acetylgruppe wieder ab.

Darstellung von 2,4-Dichlor-anilin[1]**:**



Acetanilid 2,4-Dichlor-anilin

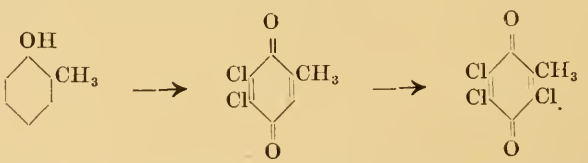
Man läßt zu einer Lösung von 100 g Acetanilid in 5000 g konzentrierter Salzsäure unter Umrühren mit einer Turbine eine Lösung von 70 g Kaliumchlorat in 1200 g Wasser allmählich zutröpfeln, filtriert den alsbald ausfallenden weißen Niederschlag nach mehrstündigem Stehenlassen ab und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Durch Verseifen mit kochender Salzsäure entsteht salzsaures Dichlor-anilin, das gelöst bleibt, und in geringer Menge freies Trichlor-anilin, das sich abscheidet und durch ein Asbestfilter abfiltriert wird. Aus dem salzsauren Filtrat erhält man durch Übersättigen mit Ammoniak das 2,4-Dichlor-anilin als weiße Fällung.

Über die **Anwendung nascierenden Chlors** im elektrolytischen Bade siehe „Unterchlorige Säure und ihre Salze" (S. 829).

Über **Chlorierungen mit nascierendem Chlor** in der Reihe der Chinone siehe diesen Bd., S. 574, 575.

In manchen Fällen treten beim Arbeiten mit Kaliumchlorat und Salzsäure außer der Chlorierung auch gleichzeitig Oxydationsvorgänge ein.

So erhält man z. B. beim Behandeln von o- und m-Kresol mit chlorsaurem *Kalium* und Salzsäure *Dichlor-* und *Trichlor-toluchinone*[2] (vgl. diesen Bd., S. 535):



o-Kresol 3,4-Dichlor-2,5-toluchinon 3,4,6-Trichlor-2,5-toluchinon

Auf gleiche Weise läßt sich der analoge Übergang von α-Naphthol (I) in *2,3-Dichlor-α-naphthochinon* (II) bewirken[3] (vgl. diesen Bd., S. 553):

Ganz ähnlich verläuft der Vorgang bei der Behandlung von Sulfosäuren des Anthracens in wässeriger Lösung mit Natriumchlorat und Salzsäure. Die Sulfogruppe wird durch Chlor ersetzt und gleichzeitig findet Oxydation zum Chinon statt[4]; so wird zum Beispiel Anthracen-2-sulfosäure (I.) in 2-Chlor-anthrachinon (II.) übergeführt:

---

[1]) C. Willgerodt und M. Böllert, B. *43*, 2641 (1910). — Vgl. auch F. Beilstein und A. Kurbatow, A. *182*, 95 (1876). — O. N. Witt, B. *7*, 1602 (1874) u. *8*, 143 (1875). [2]) M. S. Southworth, A. *168*, 270 (1873).

[3]) L. Darmstädter und H. Wichelhaus, A. *152*, 301 (1869).

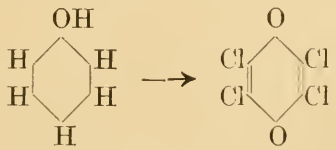
[4]) Bad. Anilin- u. Soda-Fbk., D. R. P. 228876; Ch. Z. *34*, Ref. 628 (1910).

Zur Chlorierung aromatischer Verbindungen kann man auch die Substanz in Eisessig lösen, festes Kaliumpermanganat hinzuzufügen, vielleicht noch einen Katalysator und dann nach und nach konzentrierte wäßrige Salzsäure zutreten lassen[1]).

b) Eine besondere Stellung unter diesen Verfahren nimmt die Anwendung von Königswasser ein, da hierbei neben einer Chlorierung und Oxydation auch noch Nitrierung in Frage kommt.

Die erste Mitteilung über die Verwendbarkeit von Königswasser als Chlorierungsmittel beschränkte sich auf den ganz speziellen Fall der Überführung von Indanthren (Dihydro-anthrachinon-azin, $C_{14}H_6O_2(NH)_2 \cdot C_{14}H_6O_2$, in Chlor-anthrachinon-azin (Oxydationsprodukt des zu gewinnenden Chlor-indanthrens, dessen Konstitution nicht feststeht[2])).

Eingehendere Untersuchungen über Chlorierungsmöglichkeiten mit Königswasser wurden erst mehrere Jahre später ausgeführt. Sie führten zu der Feststellung, daß als Endprodukt der Einwirkung von Königswasser auf aromatische Verbindungen in den meisten Fällen Chloranil (Tetrachlor-benzochinon $C_6Cl_4O_2$) entsteht, eine Substanz, die auf anderem Wege nur sehr schwer rein erhalten werden kann, da sie bei den anderen Verfahren mit viel nebenher entstehendem Trichlor-benzochinon vermischt entsteht und von diesem nur schwer und unvollständig befreit werden kann. Als Ausgangsmaterial kommt neben vielen anderen aromatischen Verbindungen hauptsächlich Phenol ($C_6H_5 \cdot OH$) wegen der leichten Zugänglichkeit in Frage[3]):



Über **Darstellung von Chloranil** siehe „Chinone", S. 534.

Als Zwischen- oder Nebenprodukte bei der Darstellung von Chloranil durch Einwirkung von Königswasser auf aromatische Verbindungen entstehen die verschiedensten Chlor- und Nitro-substitutionsprodukte, wie z. B. 2,4-Dinitro-6-chlorphenol $Cl \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_2$[4]). Durch geeignete Säurezusammensetzung und Einwirkungsdauer hat man es nun in der Hand, solche Verbindungen als Hauptprodukte zu erhalten.

Darstellung von m-Chlor-benzoesäure, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot COOH$[5]). Man übergießt 20 g Benzoesäure mit 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 125 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und erwärmt auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln, bis die Kry-

[1]) Hans Meyer, Ch. Z. *34*, 269 (1910).

[2]) D. R. P. 155415; C. *1904*, II, 1355. — Über die Einwirkung von Königswasser auf organische Substanzen vgl. auch: J. Zehenter, M. *6*, 529 (1886) u. A. Villiers, C. r. *124*, 1349 u. 1457 (1897); C. *1897*, II, 177 u. 397.

[3]) R. Kempf und H. Moehrke, D. R. P. 256034; C. *1913*, I, 758. — Dieselben, B. *47*, 2615ff. (1914). — Vgl. auch R. L. Datta und N. R. Chatterjee, Am. Soc. *38*, 1813ff.; C. *1916*, II, 1134 u. R. L. Datta, Am. Soc. *36*, 1011; C. *1914*, II, 124.

[4]) D. R. P. 256034; C. *1913*, I, 758. — R. Kempf und H. Moehrke, B. *47*, 2615ff. (1914). — R. L. Datta und F. V. Fernandes, Am. Soc. *36*, 1007/11; C. *1914*, II, 124. — R. L. Datta und N. R. Chatterjee, Am. Soc. *38*, 1813ff.; C. *1916*, II, 1134.

[5]) W. Gluud, D. R. P. 266577; Ch. Z. *1913*, Rep., 641; Z. ang. Ch. *1913*, R., 727. — W. Gluud und R. Kempf, Soc. *103*, 1530 (1913); C. *1913*, II, 1569.

stallisation der m-Chlorbenzoesäure ihr Maximum erreicht hat (etwa 20—30 Minuten nach Beginn der Krystallisation). Das erhaltene Produkt wird möglichst heiß abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 12 g.

Ähnlich verläuft die Einwirkung von Königswasser auf aliphatische Verbindungen. Als Endprodukt der Reaktion tritt hier meist Chlorpikrin ($CCl_3 \cdot NO_2$) auf. Durch passende Bedingungen (Säurekonzentration und -zusammensetzung, Temperatur, Einwirkungsdauer usw.) lassen sich auch hier die bei der Darstellung als Zwischen- oder Nebenprodukte auftretenden Verbindungen als Hauptprodukte gewinnen[1]).

Darstellung von Chlorpikrin ($CCl_3 \cdot NO_2$). Man behandelt Aceton mit einem Überschuß eines Gemisches von 2 Teilen Salpeter- und 3 Teilen Salzsäure. Ausbeute: 85%.

Darstellung von Dichlor-dinitro-methan[2]) $Cl_2C(NO_2)_2$: Man fügt zu einem Gemisch von 60 g gekörntem Chlorcalcium und 40 ccm Aceton unter Kühlung mit Wasser langsam 10 ccm Salpetersäure und nach je 5 Minuten weitere 5 ccm bis zum Eintritt der stürmischen Reaktion; von da ab fügt man in Zwischenräumen von je 10 Minuten immer 10 ccm Salpetersäure zu, bis das Chlorcalcium gelöst ist. Danach hebt man die obere Schicht ab, gibt sie zu 40 g Chlorcalcium, behandelt weiter wie vorher mit Salpetersäure und verfährt so etwa 6 Stunden lang. Jetzt wird die obere Schicht in 1 l Wasser gegossen, und das schwere Öl mit ½ l Wasser destilliert. Ausbeute: 11 bis 13 ccm Dichlor-dinitro-methan.

Anm.: Unterbricht man die Reaktion über Nacht, so erhält man höher chlorierte Produkte.

5. Chlorierung mit Chlor unter erhöhtem Druck.

Um Chlorgas energischer auf organische Substanzen einwirken zu lassen, schließt man diese entweder mit flüssigem Chlor[3]) oder mit einem an Chlorgas gesättigten Lösungsmittel (siehe S. 808) oder mit chlorentwickelnden Substanzen (vgl. S. 809) in einem Bombenrohr ein und erhitzt das Gemisch im Schießofen.

Erhitzt man z. B. 7 g Benzoesäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salzsäure zusammen im Einschlußrohr auf 150°, so bildet sich in guter Ausbeute *m-Chlor-benzoesäure*[4]).

6. Chlorierung mit Chlor unter vermindertem Druck.

Um höhere Kohlenwasserstoffe in Dampfform zu chlorieren, empfiehlt es sich oft, zur Vermeidung von Zersetzungen unter vermindertem Druck zu arbeiten[5]).

Kapitel 4.

Chlorierung mit elementarem Chlor bei Gegenwart von Katalysatoren.

In den meisten Fällen arbeitet man bei Chlorierungen mit Chlorgas unter Zuhilfenahme von Katalysatoren, die entweder physikalisch oder chemisch wirken.

---

[1]) R. L. Datta u. N. R. Chatterjee, Am. Soc. *37*, 567/9; C. *1915*, II, 20 u. Am. Soc. *38*, 1813ff.; C. *1916*, II, 1134. [2]) J. N. Rakshitt, Soc. *107*, 1115ff.; C. *1915*, II, 735.

[3]) A. D. Herzfelder, B. *26*, 1258 (1893).

[4]) H. Hübner und G. Weiß, B. *6*, 175 (1873); vgl. auch Ad. Claus, B. *19*, 1142 (1886); Th. Zincke und Thom. Cooksey, A. *255*, 370 (1889).

[5]) Vgl. z. B. die D. R. P. 257600 u. 259192 der Bad. Anilin- u. Soda-Fbk.: Ch. Z. *1913*, R., 168 u. 273, sowie D. R. P. 267204; C. *1913*, II, 2013 u. Ch. Z. *1913*, R., 615.

I. Chlorierung mit Chlor bei Anwesenheit physikalisch wirkender Katalysatoren.

1. Wärme.

Schon die Wärme kann man unter die physikalischen Energieformen rechnen, durch die chemische Prozesse katalytisch beeinflußt werden. Speziell bei Halogenierungen macht sich der Einfluß der Temperatur nicht bloß in einer Beschleunigung der Reaktion geltend, was ja nach der R. G. T.-Regel auf fast alle chemischen Vorgänge zutrifft, sondern auch in einer Änderung des Reaktionsverlaufes.

Leitet man z. B. Chlor in Toluol bei gewöhnlicher Temperatur ein, so wandert das Halogen hauptsächlich in den Kern (I), *während es beim Einleiten in siedendes Toluol vorwiegend in die Seitenkette tritt, so daß Benzylchlorid und eventuell Benzalchlorid und Benzo-trichlorid entsteht*[1]) (II):

I. $C_6H_5 \cdot CH_3 + Cl_2 = HCl + C_6H_4Cl \cdot CH_3$ (hauptsächlich p-, wenig o-Chlortoluol),

II. $C_6H_5 \cdot CH_3 + Cl_2 = HCl + C_6H_5 \cdot CH_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CHCl_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CCl_3$.

Bei diesen und ähnlichen Prozessen übt aber auch der Einfluß des Lichtes und der chemischer Katalysatoren eine wesentlich bestimmende Wirkung auf den Reaktionsverlauf aus[2]).

Bei Gegenwart von Jod oder von Antimon-pentachlorid (siehe S. 817 u. 818) tritt z. B. das Chlor, selbst in der Siedehitze, ausschließlich in den Kern ein[3]), *während umgekehrt beim Einleiten von Chlor in Toluol an der Sonne, selbst beim Abkühlen, das Halogen nur in die Seitenkette wandert (siehe unten).*

Sehr auffallend ist auch der Einfluß der Wärme bei der Chlorierung von Essigsäure mit gasförmigem Chlor bei Gegenwart von Schwefel: arbeitet man in der Kälte, so bildet sich im wesentlichen *Acetylchlorid* (I), leitet man dagegen das Chlor in das siedende Gemenge von Essigsäure und Schwefel, so entsteht hauptsächlich *Monochlor-essigsäure*[4]) (II):

$$CH_3 \cdot COOH \xrightarrow[Cl + S]{} \begin{cases} \text{in der Kälte: (I) } CH_3 \cdot COCl \\ \text{in der Hitze: (II) } CH_2Cl \cdot COOH \end{cases}$$

Auch in der Reihe der Purinderivate wurde ein Einfluß der Temperatur auf den Ortseintritt des Halogens beobachtet[5]).

Stellt sich bei einer Reaktion ein Gleichgewichtszustand ein, so daß dieselbe auch in der Wärme nicht zu Ende geführt werden kann, so ist es unter Umständen vorteilhaft, das Reaktionsprodukt durch Abkühlung zu kondensieren und die Reaktion durch abermaliges Erwärmen weiter zu führen[6]).

---

[1]) F. Beilstein und P. Geitner, A. *139*, 332 (1866). — Vgl. auch: V. St. Amer. Pat. 1202040; Ch.-Z. *43*, Ref. 53 (1919).

[2]) Vgl. z. B. E. Seelig, A. *237*, 129—181 (1887).

[3]) F. Beilstein und P. Geitner, A. *139*, 333/4 (1866).

[4]) V. Auger und A. Béhal, Bl. [3], *2*, 145 (1889); C. *1889*, II, 137.

[5]) Emil Fischer und F. Ach, B. *39*, 425 (1906).

[6]) Th. Goldschmidt A.-G. und H. Arnold, Engl. P. 158836; C. *1921*, II, 1060.

Wurde in den vorgehenden Abschnitten gezeigt, daß die Wärme im allgemeinen fördernd auf Chlorierungen wirkt, so ist dabei zu beachten, daß sie unter Umständen auch Zerfall der zu chlorierenden Verbindungen bewirken und dadurch eine Chlorierung ausschließen kann.

Während Benzal-azin in Tetrachlorkohlenstofflösung beim Einleiten von Chlor ohne Wärmezufuhr in glatter Reaktion fast quantitativ in Dibenzhydrazidchlorid übergeführt (I) wird, erhält man bei der gleichen Reaktion in der Siedehitze fast ausschließlich Benzonitril[1]) (II):

I. $(C_6H_5 \cdot CH : N)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot N : ClC \cdot C_6H_5$

II. $(C_6H_5CH : N)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CN$

2. Licht.

(Siehe auch Houben, „Belichten", II. Bd., S. 998.)

Obwohl das Chlor im Licht wohl keine aktivere Modifikation[2]) bildet, die sich zu dem gewöhnlichen Chlor verhielte wie etwa Ozon zu Sauerstoff, so gehen doch erwiesenermaßen **die meisten Chlorierungen im Lichte weit schneller vor sich als im Dunkeln**[3]). Für eine chemische Veränderung des Chlors durch Licht spricht andererseits die Tatsache, daß Toluol auch in der Seitenkette chloriert wird, wenn man das Chlor vor dem Einleiten in Toluol der Bestrahlung einer Quarz-Quecksilberlampe aussetzt[4]). Besonders auffallend tritt der Einfluß der Ätherwellenenergie auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Chlorierungen hervor, wenn man einen Versuch einmal im direkten Sonnenlichte oder bei einer künstlichen Lichtquelle, die an ultravioletten Strahlen reich ist, ausführt, und dann im zerstreuten Tageslicht oder an einer gewöhnlichen künstlichen Lichtquelle[5]).

Chloroform verwandelt sich z. B., wenn man es im direkten Sonnenlicht in einem Strom trocknen Chlorgases destilliert, mit Leichtigkeit in Tetrachlorkohlenstoff, während diese Reaktion bei zerstreutem Tageslicht nur so langsam erfolgt, daß sie als Darstellungsmethode für Chlorkohlenstoff nicht zu empfehlen ist[6]).

Das Licht wirkt jedoch keineswegs auf alle Chlorierungsprozesse gleich stark beschleunigend.

Von großer praktischer Wichtigkeit ist diese auswählende Eigentümlichkeit der Lichtwirkung besonders dann, wenn von zwei nebeneinander gleichzeitig verlaufenden Vorgängen, die sich im Dunkeln ungefähr gleich rasch abspielen, der eine vom Licht beeinflußt wird, der andere dagegen nicht oder doch nur unbedeutend.

So wird z. B. die *Kernsubstitution von Wasserstoff durch Chlor vom Lichte nicht beeinflußt, wohl aber die Substitution in der Seitenkette.* Aus diesem Grunde erfolgt die Chlorierung von Toluol durch Chlorgas im direkten Sonnenlichte ausschließlich in der Seitenkette, auch trotz sorgfältigsten Abkühlens mit eiskaltem Wasser, und man erhält in quantitativ verlaufender Reak-

---

[1]) R. Stollé, Sitz. der chem. Ges. zu Heidelberg; Ch. Ztg. *35*, 1389 (1911).

[2]) G. Kümmel und F. Wobig, Z. El. *15*, 252 (1909). — Vgl. auch: G. Kümmel, Z. El. *17*, 409 (1911).

[3]) Vgl. aber auch: H. Stobbe, Z. El. *14*, 473ff. (1908).

[4]) H. H. Custis, Chem. Trad. Journ. *62*, 90; C. *1919*, I, 208. — Vgl. auch: O. Aschan, F. K. Sep.; C. *1919*, I, 221.

[5]) Vgl. z. B. H. Korten und R. Scholl, B. *34*, 1903 (1901).

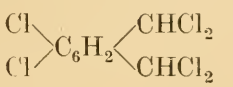
[6]) A. W. Hofmann, A. *115*, 264 (1860).

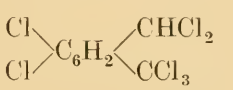
tion je nach der Menge des eingeleiteten Chlors *Benzyl-*, *Benzal-* oder *Benzotrichlorid*, ohne daß bei der Geschwindigkeit dieser Reaktion Chlortoluole entstehen könnten[1]).

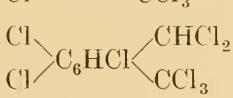
Eine Ausnahme bilden das tertiäre Butylbenzol und das o-Butyltoluol, die auch im Sonnenlichte im Kern chloriert werden[2]).

Unter Benutzung des Lichteinflusses auf die Chlorierung der Homologen des Benzols lassen sich auch leicht kern- und außerdem seitenkettenhalogenierte Produkte erhalten, wenn man die Chlorierung zunächst im Dunkeln unter Kühlung ohne Chlorüberträger vornimmt bis zur Beendigung der gewünschten Kernsubstitution und sie alsdann bei erhöhter Temperatur unter Belichtung fortsetzt[3]).

So erhält man z. B. aus Dichlor-m-xylol 1,3-Di(dichlormethyl)-dichlorbenzol (I) und 1-Dichlormethyl-3-trichlormethyl-dichlor-benzol (II), aus Trichlor-m-xylol 1-Dichlormethyl-3-trichlormethyl-trichlorbenzol (III):







Während die Substitution von Benzolwasserstoff durch Chlor also keine Lichtreaktion ist, wird die Addition von Chlor an Benzol vom Lichte wesentlich beschleunigt. Bei der Einwirkung von Chlor auf Benzol bildet sich daher im Sonnenlicht sehr rasch *Benzol-hexachlorid* ($C_6H_6Cl_6$) und fast gar kein Chlorbenzol (C_6H_5Cl).

Auch bei der Chlorierung von dampfförmigem Naphthalin mit Chlorgas wurde der günstige Einfluß chemisch wirksamer Strahlen (Quecksilberlampe) erprobt[4]).

Welche Strahlen von bestimmter Wellenlänge zur Beförderung eines speziellen chemischen Prozesses am geeignetsten sind, muß in jedem einzelnen Falle ausprobiert werden. Es gibt Reaktionen, die durch Strahlung einer Art beschleunigt, durch solche anderer Art gehemmt werden[5]).

Über die Laboratoriumstechnik bei photochemischen Untersuchungen siehe dieses Handbuch, II. Bd., S. 919ff.

3. Dunkle elektrische Entladungen.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von dunklen elektrischen Entladungen und ultraviolettem Licht auf Chlorgas in einem Quarzglasgefäß bildet sich anscheinend ein chemisch besonders wirksames Chlor. Es sei auf die Originalliteratur verwiesen[6]).

[1]) J. Schramm, B. *18*, 608 (1885). [2]) J. Salibil, Ch. Z. *35*, 97 (1911).
[3]) L. Casella u. Co. (J. Schmidlin), D. R. P. 360414; C. *1923*, II, 406.
[4]) C. Ellis u. K. P. Mc Elroy, Amerik. Pat. 914251; Ch. Ztg. *33*, Rep. 210 (1909).
[5]) Siehe z. B.: Trautz, Physik. Ztschr. *7*, 899 (1906); C. *1907*, I, 925. — H. Stobbe, Z. El. Ch. *14* 473ff. (1908).
[6]) Vgl. z. B.: F. Ruß, M. *26* 627 (1905) u. B. *38*, 1310 (1905); E. Briner u. E. Durand, Z. El. Ch. *14*, 706, 748 u. 788 (1908); G. W. A. Foster, B. *38*, 1781 (1905). —

Nach Venkataramaiah wird Chlor stark aktiviert: 1. durch stille elektrische Entladung, 2. durch elektrische Entladung bei niedrigem Druck, 3. im Lichtbogen von hoher Temperatur und 4. im Hochspannungslichtbogen. Die Aktivierung des Chlors ist mit einer Volumkontraktion verbunden, woraus zu schließen ist, daß das aktive Chlor ein Polymeres des gewöhnlichen Chlors darstellt[1]).

II. Chlorierung mit Chlor bei Anwesenheit chemisch wirkender Katalysatoren (vgl. II. Bd., S. 430—434).

1. Eisen und Eisensalze.

Metallisches Eisen findet in Form von **Draht**[2]), **Pulver**[3]) oder **Spänen**[4]) als Katalysator bei Chlorierungen Anwendung.

Von Eisensalzen wird am besten ein 1%iger Zusatz von frisch sublimiertem **Eisenchlorid** benutzt[5]). Feuchtigkeit ist bei dieser Arbeitsweise sorgfältig auszuschließen[6]).

Alkohol wird z. B. von Chlor bei Gegenwart von Eisenchlorid viel schneller und vollständiger chloriert als ohne Eisenchlorid. Es bildet sich ein Gemisch von *Chloral* (Trichlor-acetaldehyd) und *Chloral-hydrat*[5]):

$$CH_3 \cdot CH_2OH \rightarrow CCl_3 \cdot CHO + CCl_3 \cdot CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Bei der **Darstellung von Monochlor-benzol** aus Benzol und elementarem Chlor erleichtert der **Zusatz eines Gemisches von Eisenchlorid mit fein zerteiltem, metallischem Eisen** die Reaktion außerordentlich. Der Prozeß verläuft dann unter sehr gleichmäßiger Salzsäure-Entwicklung und ohne wesentliche Erhöhung der Temperatur, so daß ein Kühlen nicht notwendig ist. Man verfährt in der Weise, daß man die Einführung des Chlors in das Reaktionsgefäß unterbricht, bevor sämtliches in diesem enthaltene Benzol chloriert ist. So erhält man im wesentlichen nur Monochlor-benzol neben geringen Mengen Dichlor-benzol. Nach dem Abdestillieren bei einer Temperatur unterhalb 80° bleibt in dem Gefäß als trockene Masse der Katalysator zurück, der infolge des Reaktionsvorganges an Wirksamkeit noch gewonnen hat und daher mit Vorteil weiterbenutzt wird[7]).

Nach einem neueren Patent ist bei der Darstellung von Monochlorbenzol darauf zu achten, daß der Katalysator (Eisen, Eisenchlorür, Eisenoxyd) stets vom Benzol bedeckt ist; durch diese Maßnahme wird die Entstehung höher chlorierter Produkte vermieden. Auch ist es zweckmäßiger, das Gas nicht in die Flüssigkeit einzuleiten, sondern nur über ihr zirkulieren zu lassen[8]).

S. M. Losanitsch, B. *42*, 4394—4400. *43*, 1871/4, *44*, 312/5; Z. El. *1912* 682. — A. Besson und L. Fournier, C. r. *150*, 1 118/21; Z. El. *1912*, 683. — D. R. P. 242570 von J. Pfeifer u. E. Szarrasy; Z. El. *1912*, 683; Ch. Z. *1912*, Rep., 107. — B. A. u. S. F., D. R. P. 263716; C. *1913*. II. 1177 und E. P. 5125; Ch. Z. *1912*, Rep., 560.

[1]) Y. Venkataramaiah, Ch. Z. *47*, 303 (1923).

[2]) Siehe z. B. Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr., D. R. P. 108165; Friedländer, *5*, 51.

[3]) Siehe z. B. E. Rupp, B. *29*, 1628 (1896).

[4]) Vgl. u. a. Pollak, D. R. P. 134306; Friedländer, *6*. 178.

[5]) A. G. Page, A. *225*. 199ff. (1884).

[6]) E. Seelig, A. *237*, 132 u. 179 (1887).

[7]) Saccharinfabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List u. Co., Salbke-Westerhüsen a. Elbe, D. R. P. 219242; C. *1910*, I, 1074.

[8]) G. Coutagne, Franz. Pat. 480151; C. *1922*, II, 744.

Aus Toluol erhält man bei der Chlorierung mit Eisen oder wasserfreiem Eisenchlorid als Katalysator Tetrachlor-toluol in fast quantitativer Ausbeute, wenn man anfänglich bei niedriger Temperatur (12—15°) arbeitet und die Temperatur erst nach Umwandlung des Toluols in Trichlor-toluol allmählich auf 35—50° steigert, derart, daß die Masse gerade noch dünnflüssig bleibt[1]).

Die Chlorierung von Methan führt je nach den Bedingungen zu Gemengen von Methylchlorid und Dichlor-methan oder Dichlor-methan, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff[2]).

Bemerkenswert ist auch, daß Benzoylchlorid, das bei der Chlorierung im Sonnenlicht sonst nur ein Hexachlor-Additionsprodukt gibt[3]), bei Gegenwart von Eisenchlorid lebhaft chloriert wird, wobei mit einem Atom Chlor in guter Ausbeute ein Gemenge von 83,5% m-, 14,5% o- und 2% p-Chlor-benzoylchlorid erhalten wird[4]).

Darstellung von Chlor-benzoylchlorid. Man leitet 1 Atom Chlor in ein Gemisch von 429 g Benzoylchlorid und 7 g Eisenchlorid bei 35°, geschützt vor starkem Licht, und destilliert dann bei 10 mm Druck aus einem Bade von etwa 100° die bei 83—98° siedende Hauptmenge ab. Der Rückstand wird mit Petroläther behandelt, der den Rest der Chlor-benzoylchloride löst, die Verunreinigungen zurückläßt, und der Petroläther-Auszug wiederholt fraktioniert destilliert.

Auch bei der Darstellung von Acetylen-tetrachlorid aus Acetylen und Chlor (vgl. oben, S. 801) kann Eisenchlorid mit Vorteil als Katalysator angewandt werden[5]).

Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Bimsstein dienen als Katalysatoren bei der Chlorierung von Naphthalin (in Dampfform) mit gasförmigem (elektrolytisch entwickelten) Chlor[6]).

2. Aluminium und Aluminiumchlorid.

Aluminium wird ebenso wie Eisen in Form von Metall oder Chlorid als Katalysator benutzt.

So entstehen z. B. bei der Chlorierung von 1000 Teilen Benzol in Gegenwart von 1 Teil grober Aluminiumspäne 87% Monochlor-benzol neben 10% Dichlor-benzolen[7]).

Aus reinem m-Dichlor-benzol entsteht bei Behandlung mit der berechneten Menge Chlor in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 25—100° neben etwas 1,2,4,5-Tetrachlor-benzol in der Hauptsache 1,2,4-Trichlor-benzol[8]).

3. Jod.

Jod wirkt sehr energisch als Chlorüberträger[9]). Seine Wirkung beruht auf der intermediären Bildung von Chlorjod (ClJ), das auch ein ausgezeichnetes Jodierungsmittel ist (vgl. S. 889 u. 890).

[1]) L. Casella u. Co., G. m. b. H., D. R. P. 282567; Ch. Z. *39*, Ref. 193 (1915) u. Z. ang. *1914*, Ref. 716. [2]) J. Pfeifer u. N. Mauthner, Engl. Pat. 157253; C. *1921*. II. 1060.

[3]) J. Th. Bornwater u. A. F. Holleman, Rec. *31*, 221; C. *1912*, II. 915.

[4]) E. Hope und G. C. Riley, Soc. *121*, 2510 (1922); C. *1923*, I, 511.

[5]) E. Höfer u. M. Mugdan, V. St. Amer. Pat. 985528; Ch. Z. *35*, Ref. 259 (1911).

[6]) C. Ellis und K. P. Mc. Elroy, Amerik. Pat. 914251; Ch. Z. *33*, Rep. 210 (1909). [7]) J. Meunier, C. r. *170*, 1451; C. *1920*, III, 377.

[8]) S. C. J. Olivier, Rec. *39*, 411; C. *1921*, I, 809. — Siehe auch A. Mouneyrat und Ch. Pouret, C. r. *127*, 1028; C. *1899*, I, 199.

[9]) Hugo Müller, Soc. *15*, 41 (1862); C. *1862*, 682.

Bei höheren Temperaturen kann man nach diesem Verfahren eine durchgreifende, vollständige Chlorierung erreichen[1]).

Leitet man in Toluol, das mit Jod versetzt ist, Chlor ein, so wird nur Kern-, nicht Methylwasserstoff durch Chlor ersetzt (siehe oben S. 813).

Iuvalta[2]) schlug ein Chlorierungsverfahren vor, das auf der gleichzeitigen Anwendung von Jod und rauchender Schwefelsäure beruht.

4. Schwefel und Schwefelverbindungen.

Auch Schwefel kann gelegentlich als Katalysator bei Chlorierungen mit Chlorgas dienen. Das wirksame Agens hierbei ist wahrscheinlich Schwefeltetrachlorid (SCl_4).

Wie oben (S. 813) schon angegeben, wird er vor allen Dingen für die Darstellung von Acetylchlorid und Chlor-essigsäure verwendet[3]). Die hierbei nötige Schwefelmenge kann man nun bedeutend vermindern, wenn man dem Gemisch außerdem noch kleine Mengen Acetylchlorid oder Essigsäure-anhydrid zusetzt. Alsdann genügt ein Teil Schwefel auf 100 Teile Eisessig, um eine praktisch theoretische Ausbeute zu erhalten[4]).

Für die Gewinnung von Trichlorhydrin (II.) aus Propylenchlorid (1,2-Dichlor-propan) (I.) benutzt man vorteilhaft Schwefelchloride oder Sulfurylchlorid oder auch Schwefeldioxyd als Katalysatoren; letzteres wird dem Chlor vor dem Einleiten in das Propylenchlorid zu 0,5% beigemischt[5]):

$$\text{(I.)}\ CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl \rightarrow \text{(II.)}\ CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl.$$

5. Antimonchlorür oder -chlorid.

Die katalytische Wirkung des Antimonchlorürs ($SbCl_3$) beruht auf der intermediären Bildung von Antimonchlorid ($SbCl_5$). Während Benzol mit Jod als Überträger durch Chlor nicht erschöpfend chloriert werden kann, gelingt dies bei Anwesenheit von Antimonchlorür[6]).

Bei der Chlorierung von Toluol übt Antimonchlorür die gleiche, das Chlor dirigierende Wirkung aus wie das Jod (siehe S. 813 u. oben).

Auf Grund der Arbeiten von Askenasy und Mugdan[7]) wird Acetylen (I) mit Hilfe von Chlor und Antimon-pentachlorid in *Tetrachlor-äthan* (Acetylen-tetrachlorid) (II) übergeführt:

$$\text{(I.)}\ CH : CH \rightarrow \text{(II.)}\ CHCl_2 \cdot CHCl_2.$$

Darstellung von Tetrachlor-äthan (Acetylen-tetrachlorid) aus Acetylen[8]). Man leitet in eventuell mit Acetylen-tetrachlorid verdünntes Antimon-pentachlorid Acetylen ein. Hierbei bildet sich unter Absorption des Acetylens eine Doppelverbindung

---

[1]) F. Krafft und V. Merz, B. *8*, 1296 (1875); G. Ruoff, B. *9*, 1483 (1876); F. Krafft, B. *10*, 801 (1877); Kade, J. pr. [2], 462 (1879).

[2]) Iuvalta, D. R. P. 50177; Friedländer, *2*, 93; E. Rupp, B. *29*, 1629 (1896).

[3]) Vgl. z.B. V. Auger und A. Béhal, Bl. [3], *2*, 145 (1889); C. *1889*, II, 437.

[4]) Horsley und The United Alkali Company: Engl. Pat. 6031; Ch. Z. *35*, Ref. 39 (1911). [5]) Amer. Pat. 1362355; C. *1921*, II, 1060.

[6]) Hugo Müller, Soc. *15*, 41 (1862); C. *1862*, 682; siehe auch F. Beilstein und A. Kurbachow, A. *182*, 102 (1876).

[7]) Vgl. K. Elbs, Z. El. *16*, 305 (1910); P. Askenasy u. C. Vogelsohn, Z. El. *15*, 773 (1909).

[8]) Konsort. f. elektrochem. Ind. in Nürnberg, D. R. P. 154657; Frdl. *7*, 769.

von Acetylen-dichlorid und Antimon-pentachlorid. Dann leitet man Chlor in das Reaktionsgemisch. Hierbei zersetzt sich die Doppelverbindung in Tetrachlor-äthan und Antimon-pentachlorid, und man kann nun von neuem Acetylen und dann Chlor einleiten usf. Zur Isolierung des Acetylen-tetrachlorids fraktioniert man das Reaktionsgemisch.

Das Tetrachlor-äthan hat als Lösungsmittel und als Ausgangsmaterial für andere halogenhaltige Äthan- und Äthylenkörper (Trichlor-äthylen $CHCl:CCl_2$, Dichlor-äthylen $CHCl:CHCl$, Pentachlor-äthan $CHCl_2—CCl_3$, Perchlor-äthylen $CCl_2:CCl_2$ und Hexachlor-äthan $CCl_3—CCl_3$ eine große praktische Bedeutung[1]).

Über die **Darstellung von Dichlor-äthylen aus Tetrachlor-äthan mittels Dehalogenierung durch elektrolytisch abgeschiedenes Zink** siehe S. 910.

6. Molybdän-pentachlorid.

Molybdän-pentachlorid scheint nur in der aromatischen Reihe als Chlorüberträger brauchbar zu sein[2]).

7. Phosphor-pentachlorid.

Phosphor-pentachlorid erweist sich bei Chlorierungen mit gasförmigem Chlor als brauchbar, wenn Chlor in die Seitenkette von Benzolderivaten eingeführt werden soll[3]). Die katalytische Wirkung dieses Chlorüberträgers ist also ganz verschieden von derjenigen des Jods und des Antimonchlorids (siehe oben und S. 818).

Beim Chlorieren nichtflüchtiger Substanzen mit Phosphor-pentachlorid ist es zweckmäßig, die Operation in einer an die Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Saugflasche vorzunehmen, um das lästige Einatmen der Salzsäuredämpfe zu vermeiden[4]).

Kapitel 5.

Chlorierung mit chlorhaltigen Verbindungen.

Die Chlorierung mit **gebundenem** Chlor beansprucht wegen ihres größeren Anwendungskreises ein weit höheres Interesse als die Chlorierung mit **elementarem** Chlor.

Während es mit diesem, wie bereits erwähnt, im allgemeinen nur möglich ist, Wasserstoff, der direkt an Kohlenstoff gebunden ist, durch das Halogen zu ersetzen oder mehrfache Bindungen durch Anlagerung von Halogen ganz oder teilweise mit Chlor zu sättigen, gelingt es mit chlorhaltigen Verbindungen außer diesen beiden Operationen auch den *Austausch von Hydroxylgruppen in Alkoholen, Phenolen oder Carbonsäuren oder von Sauerstoff in Ketonen oder Aldehyden gegen Chlor* zu bewirken.

---

[1]) Vgl. Konsortium f. elektrochem. Industrie, Nürnberg, Ch. Z. *35*, 1053 (1911).

[2]) A. G. Page, A. *225*, 199 (1884); B. Aronheim, B. *8*, 1400 (1875); B. Aronheim und G. Dietrich, B. *8*, 1401 (1875); B. Aronheim, B. *9*, 1788 (1876). Bezüglich der Chlorierung des Toluols siehe namentlich: E. Seelig, A. *237*, 129ff. (1887).

[3]) Vgl. z. B. H. Erdmann, A. *272*, 150 (1892); siehe auch Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 7. Aufl., 1905, S. 33.

[4]) St. P. Miller und F. C. Gurley, Am. Soc. *37*, 1361 (1915); Ch. Z. *40*, Ref. 409 (1916).

Diese drei verschiedenen Anwendungskreise chlorhaltiger Verbindungen bei der Halogenierung, nämlich erstens zur Addition an ungesättigte Körper (I), sodann zur Substitution von Wasserstoff durch Chlor (II) und endlich zur Substitution von Sauerstoff (IIIa) oder von Hydroxyl (IIIb) durch Chlor werden im folgenden in gesonderten Abschnitten behandelt.

I. $\rangle C = C \langle \rightarrow \rangle C(Cl) - C(X) \langle$ (X = H, OH, COCl, NO usw.) (S. 820).

II. $\rangle C \cdot H \rightarrow \rangle C \cdot Cl$ (S. 822).

IIIa. $\rangle C : O \rightarrow \rangle C : Cl_2$ (S. 834).

IIIb. $\rangle C \cdot OH \rightarrow \rangle C \cdot Cl$ (S. 832).

I. Addition von chlorhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper.

(Vgl. II. Bd., S. 768, 778, 784, 799, 818 u. 819.)

Die Einführung von Halogen in organische ungesättigte Verbindungen mit Hilfe von elementarem Chlor ist bereits S. 801 beschrieben worden. Von chlorhaltigen Verbindungen gelangen zu ähnlichen Anlagerungsreaktionen hauptsächlich **Salzsäure** und **unterchlorige Säure** zur Anwendung. Im ersteren Fall lagert sich außer dem Chlor noch Wasserstoff, im zweiten Fall noch Hydroxyl an die doppelte Bindung an. Gelegentlich kommt für analoge Additionsvorgänge auch **Phosgen** und ferner **Nitrosylchlorid** in Frage.

1. Salzsäure.

(Vgl. II. Bd., S. 768 u. 818.)

Über die ***Entwicklung gasförmiger Salzsäure*** siehe S. 832.

Bei der Addition von Salzsäure an die Doppelbindung in ungesättigten Fettsäuren tritt das Halogen stets an das β-Kohlenstoffatom. So entsteht z. B. aus Acrylsäure und Salzsäure *β-Chlorpropionsäure*[1]):

$$CH_2 : CH \cdot COOH + HCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Läßt man auf Dichlor-vinyläther (I) trockenen Chlorwasserstoff einwirken, so bildet sich *Trichlor-äthyläther* (II), der beim Erhitzen in *Chloracetylchlorid* und *Chloräthyl* zerfällt[2]):

$$(I.)\ CHCl : CCl \cdot O \cdot C_2H_5 \rightarrow (II.)\ CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$$

$$\downarrow$$

$$CH_2Cl \cdot COCl + C_2H_5 \cdot Cl$$

Im allgemeinen lagert sich jedoch Salzsäure an Doppelbindungen nur schwer an, schwerer als Brom- und namentlich als Jodwasserstoff (vgl. S. 864 u. 888).

Man kann die Anlagerung von Salzsäure aber durch katalytisch wirkende Substanzen und Temperaturerhöhung fördern. So entsteht beim

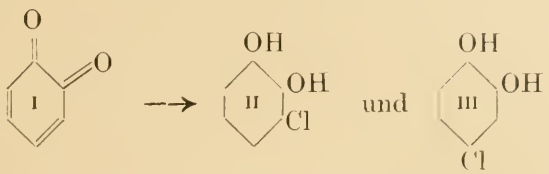
[1]) Ed. Linnemann, A. *163*, 96 (1872).

[2]) Konsortium f. elektrochem. Industrie, D. R. P. 222194; Ch. Z. *34*, Rep. 275 (1910).

Überleiten eines Gemisches von Acetylen und Chlorwasserstoff bei 180° über Quecksilberchlorid Vinylchlorid: $CH:CH + HCl = CH_2:CHCl$[1]).

Ferner vermag sich Chlorwasserstoff an Alkylenoxyde unter Bildung von Chlorhydrinen anzulagern (siehe S. 173) und an p-Chinon unter Bildung von Chlor-hydrochinon[2]) (s. S. 603 ff.).

Aus o-Benzochinon (I) entsteht analog o- (II) und m-Chlorbrenzcatechin (III)[3]):



2. Unterchlorige Säure.

(Vgl. II. Bd., S. 778, 819, 77 u. 525.)

Läßt man auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. auf Äthylen[4]), unterchlorige Säure einwirken, so tritt unter Aufhebung der doppelten Bindung Addition ein:

$$\underset{\text{Äthylen}}{CH_2:CH_2} + \underset{\substack{\text{Unterchlorige}\\ \text{Säure}}}{Cl\cdot OH} = \underset{\text{Glykol-chlorhydrin}}{CH_2Cl\cdot CH_2OH}$$

Zu einer Addition von unterchloriger Säure an Doppelbindungen kann auch die Behandlung ungesättigter Verbindungen mit Chlorwasser führen.

Läßt man z. B. Chlorwasser auf malein- oder fumarsaures Natrium (I) einwirken, so erhält man merkwürdigerweise mit beiden Säuren ein und dieselbe *Monochlor-äpfelsäure* (II):

(I.) $COOH\cdot CH:CH\cdot COOH \rightarrow$ (II.) $COOH\cdot CHCl\cdot CHOH\cdot COOH$.

Darstellung von Monochlor-äpfelsäure[5]). Man vermischt 4 l Chlorwasser, dargestellt durch Einleiten von gewaschenem Chlor in Wasser und 24.6 g Chlor enthaltend, mit einer aus 40.1 g Fumarsäure bereiteten und auf 500 ccm verdünnten Lösung von neutralem fumarsauren Natrium und läßt einige Stunden stehen, bis freies Chlor oder Hypochlorit nicht mehr nachzuweisen ist. Die gebildete Chlor-äpfelsäure isoliert man am besten über ihr Baryumsalz: man neutralisiert die Lösung mit der berechneten Menge Natronlauge, säuert schwach mit Essigsäure an und versetzt mit Chlorbaryum. Um aus dem pulverförmig ausfallenden Baryumsalz die freie Säure zu erhalten, kann man es durch Schütteln mit Äther, der mit Salzsäure gesättigt ist, zerlegen. Der Äther wird verdampft, das zurückbleibende Öl durch Stehenlassen im Exsikkator über Schwefelsäure und Ätzkali zur Krystallisation gebracht und durch Umkrystallisieren gereinigt.

Statt Fumar- ist auch Maleinsäure mit gleichem Resultat verwendbar. Dasselbe Ergebnis bekommt man, wenn man statt des Chlorwassers Natriumhypochlorit in alkalischer oder neutraler oder saurer Lösung anwendet.

---

[1]) Chem Fbk. Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., D. R. P. 278249; C. *1914*. II, 900.

[2]) Über die Vorgänge bei der Umwandlung von Benzochinon in Chlorhydrochinon und die damit im Zusammenhang stehende Literatur vgl. J. Schmidlin, B. *44*, 1700 (1911) bezw. III. Band S. 604.

[3]) R. Willstätter und H. E. Müller, B. *44*, 2182 (1911).

[4]) L. Carius, A. *126*, 197 (1863); A. Butlerow, A. *144*, 40 (1867).

[5]) W. Schörk und M. Niehrenheim (W. Lossen), A. *348*, 273 (1906).

Chlorierung von α-Naphthol mit Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung führt unter Vermeidung von doppelter Chlorierung zu 2-Chlornaphthol[1]).

3. Phosgen ($COCl_2$).

(Vgl. II. Bd., S. 799).

Phosgen kann sich an eine Doppelbindung in der Weise anlagern, daß ein gechlortes Säurechlorid entsteht, z. B. bildet sich bei der Einwirkung von Phosgen auf Äthylen das *Chlorid der β-Chlor-propionsäure*[2]):

$$CH_2 : CH_2 + COCl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COCl.$$

Mit hydroxylierten aliphatischen, aromatischen und hydro-aromatischen Verbindungen gibt Phosgen die entsprechenden Halogen-ameisensäureester in guter Ausbeute, sofern man dafür sorgt, daß die entstehende Salzsäure durch säurebindende Mittel neutralisiert und das dabei frei werdende Wasser durch wasseranziehende Mittel ebenfalls entfernt wird[3]):

$$R \cdot OH + CO\langle{}^{Cl}_{Cl} = CO\langle{}^{Cl}_{OR} + HCl.$$

4. Nitrosylchlorid (NOCl) siehe II. Bd., S. 784.

Darstellung von Nitrosylchlorid. Man drückt in ein Gefäß, in dem sich flüssiges Chlor befindet, Stickoxyd. Dieses vereinigt sich im Gasraum über dem flüssigen Chlor mit Chlor, wird dem Raume dann durch Aufnahme im Chlor entzogen und gibt diesen dadurch für weitere verdampfende Chlormengen frei. Man kann auf diese Weise durch fortwährendes Einpressen von Stickoxyd das gesamte Chlor in Nitrosylchlorid überführen[4]).

II. Substitution von Wasserstoff durch Chlor mittels chlorhaltiger Verbindungen.

1. Phosphor-pentachlorid und -oxychlorid.

Phosphor-pentachlorid wird hauptsächlich **für den Ersatz von Hydroxylgruppen** durch Chlor angewendet (siehe unter 5., S. 836), jedoch kann es gelegentlich auch **zum Ersatz von Wasserstoff** durch Chlor dienen, wie es ja auch zu demselben Zweck als Chlorüberträger bei Chlorierungen mit elementarem Chlor benutzt wird (siehe S. 819). In diesen Fällen wirkt Phosphor-pentachlorid dadurch chlorierend, daß es Chlor abgibt und in Phosphor-trichlorid übergeht.

In der Tat müßten a priori alle oben erwähnten Chlorüberträger in ihrer höchsten Chlorierungsstufe als direkte Chlorierungsmittel anwendbar sein. Denn ihre katalytische Wirkung bei Chlorierungen mit gasförmigem Chlor beruht wohl in erster Linie auf der intermediären Bildung dieser höchst chlorierten Verbindungen, die ihrerseits den locker gebundenen Teil ihres Chlorgehaltes an die organische Substanz abgeben, so daß sie selbst, nicht das elementare Chlor, das eigentliche chlorierende Agens sind.

---

[1]) Kalle u. Co., D. R. P. 167458; vgl. A. Reißert, B. *44*, 865 (1911).
[2]) Ed. Lippmann, A. *129*, 81 (1864).
[3]) D. R. P. 251805 von E. Merck; C. *1912*, II, 1503.
[4]) P. Fenaroli, D. R. P. 283956; Ch. Z. *39*, Ref. 191 (1915).

Bei der Chlorierung von Benzolhomologen mit Phosphorpentachlorid tritt das Halogen zunächst in die Seitenkette und erst dann in den Kern, wenn sämtlicher Wasserstoff in den Seitenketten durch Chlor ersetzt ist[1]).

So wird z. B. o- und p-Xylol durch Phosphor-pentachlorid beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 200° in *Pentachlor-* und *Hexachlor-xylole* übergeführt[2]):

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$$
$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_3$$

Auf analoge Weise können aliphatische Kohlenwasserstoffe chloriert werden. Erhitzt man z. B. Äthylenchlorid (Dichloräthan) mit Phosphor-pentachlorid im Einschlußrohr auf 190°, so bildet sich *Trichlor-* und *Tetrachlor-äthan*[3]):

$$CH_2Cl \cdot CH_2Cl \rightarrow CH_2Cl \cdot CHCl_2$$
$$CH_2Cl \cdot CH_2Cl \rightarrow CHCl_2 \cdot CHCl_2$$

In vereinzelten Fällen findet für den Ersatz von Wasserstoff durch Chlor auch Phosphor-oxychlorid Verwendung[4]).

2. Antimon-pentachlorid.

Antimon-pentachlorid ($SbCl_5$) wirkt chlorierend, indem es in Antimon-trichlorid ($SbCl_3$) übergeht. Es dient fast ausschließlich zum Austausch von Wasserstoff gegen Chlor.

Darstellung von 3,4-Dichlor-benzoesäure[5]). Man erhitzt 1 Teil p-Chlor-benzoesäure mit 7,5 Teilen Antimon-pentachlorid im Rohr einige Stunden auf 200°, befreit den Röhreninhalt durch Zusatz von Salzsäure vom Antimon, nimmt die abgeschiedene Säure in Ammoniak auf und scheidet sie nach dem Abdampfen der Lösung zur Trockene durch erneuten Salzsäurezusatz wieder aus.

In manchen Fällen ist beim Chlorieren mit Antimon-pentachlorid Jod als Überträger von Nutzen[6]), so z. B. bei der erschöpfenden Chlorierung (*Perchlorierung*) von hochmolekularen aliphatischen Verbindungen, wie Palmitinsäure, Wachs u. dgl.[7]).

Interessant ist auch die Chlorierung aromatischer hochmolekularer Verbindungen, besonders der Ketone, mit Antimon-pentachlorid; auch diese wird durch Jod in geringen Mengen sehr gefördert, so daß man bei niedrigerer Temperatur arbeiten kann, besonders wenn ein großer Überschuß von Antimon-pentachlorid verwendet wird. Auf die zunächst einsetzende Perchlorierung folgt bei manchen eine Ringspaltung unter Bildung perchlorierter Säuren, die eventuell weiter zu Hexachlor-benzol führen kann[8]).

---

[1]) A. Colson und H. Gautier, C. r. *101*, 1064; C. *1886*, 20.
[2]) A. Colson und H. Gautier, C. r. *102*, 689; C. *1886*, 388.
[3]) A. Colson und H, Gautier, C. r. *102*, 1075; C. *1886*, 520.
[4]) Vgl. z. B.: A. Michaelis und A. Lachwitz, B. *43*, 2106 (1910).
[5]) F. Beilstein, A. *179*, 283 (1875).
[6]) Vgl. z. B. R. Gnehm und E. Bänziger, A. *296*, 63 (1897).
[7]) V. Merz und W. Weith, B. *16*, 2870 (1883); E. Hartmann, B. *24*, 1025 (1891).
[8]) A. Eckert und K. Steiner, B. *47*, 2628 (1914).

Über die Chlorierung des Anthrachinons siehe „Chinone" im vorvorliegenden Band, S. 572.

3. Phosgen.

In einigen Fällen wirkt auch Phosgen Wasserstoff gegen Chlor substituierend. Läßt man es z. B. auf Aceton einwirken, so wird nicht der Sauerstoff durch das Halogen ersetzt (vgl. S. 834), sondern es entsteht *unsymmetrisches Dichlor-aceton*[1]) (Siedepunkt: 120°):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CHCl_2.$$

4. Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure.

Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) ist namentlich zur Chlorierung reaktionsfähiger Verbindungen (z. B. auch „saurer" Methylengruppen) ein brauchbares Chlorierungsmittel zum Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, da es, besonders auf Phenole, wie ein reaktionsschwaches Chlor wirkt[2]) und nur flüchtige Reaktionsprodukte gibt.

Darstellung von Sulfurylchlorid:

I. $SO_3 + HCl = SO_2\langle^{OH}_{Cl}$ (Chlorsulfonsäure)

II. $2\,SO_2\langle^{OH}_{Cl} = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$ (Sulfurylchlorid)

I. Man stellt zunächst Chlorsulfonsäure dar, indem man in geschmolzene rauchende Schwefelsäure von 38—39% SO_3-Gehalt solange trockenes Salzsäuregas (über dessen Darstellung siehe S. 832) einleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird. Dann destilliert man das gebildete Chlorhydrin ab. Das in der Regel schwach gefärbte Destillat kann durch einmalige Rektifikation, wobei fast die ganze Menge zwischen 149 und 151° übergeht, gereinigt werden. Ausbeute fast theoretisch: 250 g krystallisierte rauchende Schwefelsäure geben ca. 150 g rohes Schwefelsäure-monochlorhydrin (vgl. auch „Org. Schwefelverbindungen"[3]).

Hat man etwas Chlorsulfonsäure zur Verfügung, so kann man sich diese in größeren Mengen einfach in der Weise herstellen, daß man in dieselbe unter Kühlung gleichzeitig Schwefelsäure-anhydrid und trocknes Salzsäuregas einleitet. Man spart dadurch die Destillation aus der Schwefelsäure[4]).

II. Man kocht 300 T. Chlorsulfonsäure mit 2 T. Quecksilber oder 3 T. Quecksilbersulfat in einem mit Rückflußkühlung versehenen Kolben 1½—3 Stunden. Die Temperatur des Rückflußkühlers wird auf ca. 70° gehalten, und die durch diesen entweichenden Dämpfe werden in einem absteigenden Kühler verdichtet. Es geht fast die berechnete Menge Sulfurylchlorid über[5]).

Direkt kann man Sulfurylchlorid dadurch gewinnen, daß man 256 Teile Schwefeldioxyd und 284 Teile Chlor in 100 Teile Essigsäure-anhydrid einleitet und das gebildete Sulfurylchlorid durch fraktionierte Destillation vom Essigsäure-anhydrid trennt[6]).

Darstellung von Dichlor-malonsäure[7]) $\left(CCl_2\langle^{COOH}_{COOH}\right)$. Man übergießt 10,4 g fein verriebene und gut getrocknete Malonsäure mit 100 ccm wasserfreiem Äther, ver-

[1]) E. Wroblewsky, Z. [2], *4*, 565 (1868); vgl. Th. Kempf, Inaug.-Dissert., Leipzig 1870, S. 15. [2]) F. Raschig, Z. ang. *1912*, 1939ff.

[3]) H. Beckurts und R. Otto, B. *11*, 2058 (1878).

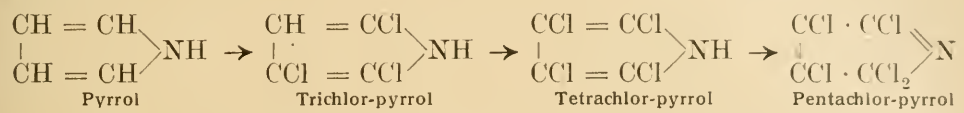
[4]) Saccharin-Fbk. A.-G. vorm. Fahlberg, List u. Co., D. R. P. 228424; Ch. Z. *34*, Ref. 581 (1910). [5]) A. Wohl u. O. Ruff, D. R. P. 129862; C. *1902*, I, 837.

[6]) Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation, D. R. P. 226218; Ch. Z. *34*, Ref. 510 (1910).

[7]) M. Conrad und H. Reinbach, B. *35*, 1815 (1902).

setzt tropfenweise langsam unter Kühlung mit 27,5 g Sulfurylchlorid, bringt dann die noch nicht gelöste Malonsäure durch Schütteln und gelindes Erwärmen in Lösung, treibt die gasförmigen Reaktionsprodukte aus und läßt den Äther verdunsten. Der nicht erstarrende Ätherrückstand, der die Dichlor-malonsäure enthält, wird am besten über den Ester gereinigt.

In ähnlicher Weise lassen sich auch Acetessigester[1]) und Methyl-acetessigester[2]) chlorieren, ferner kann Pyrrol auf dem gleichen Wege in *Monochlor-*, *Dichlor-*, *Trichlor-*, *Tetrachlor-* und *Pentachlor-pyrrol* übergeführt werden[3]):



Phenole werden auch bei Anwendung eines Überschusses von Sulfurylchlorid und auch in Form der wässerigen Alkaliphenolatlösungen nur einfach chloriert, während die wasserfreien Phenolate mehrfache Chlorsubstitution erleiden; so läßt sich Natriumphenolat z. B. in 2,3,4,6-Tetrachlor-phenol überführen[4]):

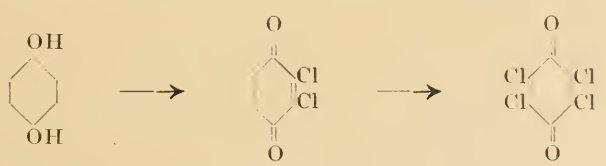
$$C_6H_5 \cdot ONa \rightarrow Cl_4 \cdot C_6H \cdot OH.$$

Durch Chlorierung mit Sulfurylchlorid läßt sich auch eine Trennung von m- und p-Kresol durchführen[5]).

Nach Wohl[6]) chloriert man mit Sulfurylchlorid mit Vorteil unter Druck in einem mit Rückflußkühlung und regulierbarer Abblasevorrichtung versehenen Digestor.

Darstellung von Monochlor-essigsäure. Man erhitzt 1 Gew.-T. Eisessig und $2\,^1/_4$ Gew.-T. Sulfurylchlorid in einem mit Rückflußkühlung versehenen Digestor nach Herstellung eines Druckes von 4—5 Atmosphären 2—4 Stunden auf 115—120° und läßt die entstehenden Gase durch ein entsprechend belastetes Ventil ab. Die bei gewöhnlicher Temperatur feste Reaktionsmasse stellt nach dem Abpressen reine Monochlor-essigsäure dar.

Läßt man Sulfurylchlorid bei 0° auf eine ätherische Lösung von Hydrochinon einwirken, so bildet sich γ- (oder o-) *Dichlor-chinon* und ev. *Tetrachlorchinon* (Chloranil[7])) (siehe S. 532):



Hydrochinon — γ-Dichlor-chinon — Tetrachlor-chinon (Chloranil)

---

[1]) F. Allihn, B. *11*, 569 (1878).

[2]) T. Roubleff, A. *259*, 254 (1890).

[3]) G. Mazzara, G. *32*, I, 510; C. *1902*, II, 522. — Derselbe, G. *32*, II, 28; C. *1902*, II, 901. — Derselbe, G. *32*, II, 313; C. *1903*, I, 587. — G. Mazzara und A. Borgo, G. *34*, I, 253 u. 414; C. *1904*, II, 120 u. 452. — Dieselben, G. *35*, I, 477; C. *1905*, II, 488. — Dieselben, G. *35*, II, 19; C. *1905*, II, 828.

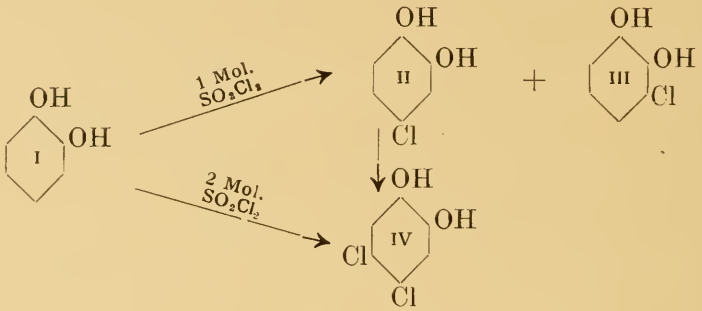
[4]) F. Raschig, Z. ang. *25*, 1939 (1912). — Th. H. Durrans, Soc. *121*, 44; C. *1922*, III, 144.

[5]) F. Raschig, D. R. P. 232071; C. *1911*, I, 854; vgl. Z. ang. *25*, 1944 (1912).

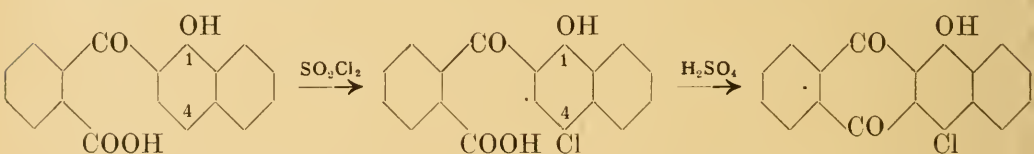
[6]) A. Wohl, D. R. P. 146796; Winther, Patente d. organ. Chem. *1*, 12. — Vgl. auch: A. Wohl, D. R. P. 160102 u. 162894; Winther, Pat. d. org. Chem. *1*, 13.

[7]) A. Peratoner und Genco, G. *24*, [2], 375 (1894); B. *28*, R. 72 (1895).

Aus Brenzcatechin (1,2-Dioxy-benzol) (I) bildet sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Sulfurylchlorid neben dem p-Chlorderivat (II) in geringen Mengen auch die o-Verbindung (III)[1]), die nach dem Umkrystallisieren des rohen Chlorierungsgutes aus Benzol und Fraktionieren des in den letzten Mutterlaugen verbleibenden Anteils gewonnen werden kann[2]). Bei Einwirkung von 2 Mol. Sulfurylchlorid auf Brenzcatechin entsteht 4,5-Dichlor-brenzcatechin (IV):



Ferner lassen sich durch Kochen mit Sulfurylchlorid aromatische Aldehyde in die entsprechenden Säurechloride ($C_6H_5 \cdot COH \rightarrow C_6H_5 \cdot COCl$) und carbonsaure Salze ebenfalls in Säurechloride ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COONa \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$) unter gleichzeitiger Bildung der Säureanhydride [$(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$] überführen[3]). Naphthalin wird ebenso wie seine Derivate kernchloriert[4]), z. B. 1-Oxynaphthoyl-o-benzoesäure (I) gibt 1-Oxy-4-chlornaphthoyl-o-benzoesäure (II) (die sich mit Schwefelsäure unter Wasserabspaltung und Ringschluß in das entsprechende Naphthacenchinonderivat (III) überführen läßt):



I. II. III.

Bei der Kernchlorierung von Piperonal mittels Sulfurylchlorids erhält man nicht in der Hitze[5]), sondern nur in der Kälte gute Resultate.

Darstellung von Monochlor-piperonal[6]). Man läßt 5 g Piperonal und 9 g Sulfurylchlorid, ohne zu erwärmen, 2 Tage stehen. Das Gemisch erstarrt zu einer harten Krystallmasse von Monochlor-piperonal, das aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° krystallisiert. Ausbeute: 80—100% des Ausgangsmaterials.

In manchen Fällen ist Sulfurylchlorid auch ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, wenn es darauf ankommt, Chlor an Doppelbindungen anzulagern. Zum Zustandekommen der Reaktion

---

[1]) A. Peratoner und Finocchiaro, G. *24* (1), 23 (1894). — A. Peratoner, G. *28* (1), 197 (1898). — A. Peratoner und Vitale, G. *28* (1), 221 (1898).

[2]) R. Willstätter und H. E. Müller, B. *44*, 2182ff. (1911).

[3]) Th. H. Durrans, l. c.

[4]) D. R. P. 224538; 226230; 286489; Ch. Z. *34*, Ref. 471 u. 531 (1910); *39*, Ref. 399 (1915). [5]) Schimmel u. Co., D. R. P. 165727; Frdl. *8*, 1277.

[6]) K. Weiße, B. *43*, 2605 (1910).

scheint die Gegenwart geringer Mengen Essigsäure oder Essigsäure-anhydrid notwendig zu sein.

Darstellung von Tetraphenyl-äthylendichlorid [1]:

$$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2.$$

Man löst 3 g Tetraphenyl-äthylen in siedendem Sulfurylchlorid. Es beginnt eine Gasentwicklung, und beim Abkühlen scheiden sich 4,6 g einer schön krystallisierten Verbindung aus, die ein Additionsprodukt des Tetraphenyl-äthylendichlorids mit Sulfurylchlorid darstellt: $(C_6H_5)_2CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2$, SO_2Cl_2. Diese Verbindung gibt leicht Sulfurylchlorid ab; nimmt man sie z. B. in Aceton auf, so krystallisiert Tetraphenyl-äthylendichlorid aus.

Über die Chlorierung von Mono- und Di-amino-anthrachinonen mit Hilfe von Sulfurylchlorid siehe S. 586.

Chlorsulfonsäure kann gleichzeitig chlorierend, reduzierend und sulfurierend wirken. Aus Anthrachinon (I) oder β-Chlor-anthrachinon erhält man z. B. die Chloride der Dichlor-anthracen-disulfosäure (II)[2]:

$$\text{(I) } C_{14}H_8O_2 \rightarrow \text{(II) } Cl_2C_{14}H_6(SO_2Cl)_2$$

5. Thionylchlorid ($SOCl_2$).

Während Thionylchlorid echte Benzolkerne in nicht substituierten Kohlenwasserstoffen, wie im Benzol, Diphenyl usw., auch bei Temperaturen weit über 200° nicht angreift, ist es sehr wohl imstande, bei Anwesenheit gewisser Atome oder Atomgruppen Kernwasserstoff ebenso glatt zu substituieren, wie Wasserstoff in aliphatischen Substanzen und aliphatischen Seitenketten, zu denen man auch die eine Hälfte des Naphthalinringes rechnen muß[3].

Naphthalin gibt bei 9stündigem Erhitzen mit Thionylchlorid auf 170 bis 180° 1,4-Dichlor-naphthalin:

$$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_6Cl_2.$$

Toluol liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 230—250° Benzalchlorid und Benzotrichlorid:

$$C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CHCl_2$$
$$C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CCl_3.$$

Aus Azobenzol entsteht bei 180—200° 2,2'- und 4,4'-Dichlor-azobenzol:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5 \rightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Cl.$$

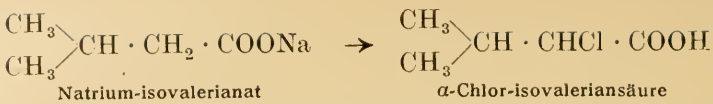
6. Unterchlorige Säure und ihre Salze.

Außer durch Anlagerung an Doppelbindungen (siehe S. 821) wirkt unterchlorige Säure auch durch Substitution von Wasserstoff chlorierend.

So geben isovaleriansaures Natrium und unterchlorige Säure in wäßriger Lösung beim Stehen im Dunkeln *Monochlor-isovaleriansäure*[4]:

---

[1]) J. F. Norris, R. Thomas und E. M. Brown, B. *43*, 2949 (1910).
[2]) Farbenfbken. vorm. F. Bayer & Co. D. R. P. 281911; C. *1915*. I. 340.
[3]) H. Meyer, M. *36*, 719ff.; C. *1916*, I. 51.
[4]) W. Schlebusch, A. *141*, 323 (1867).

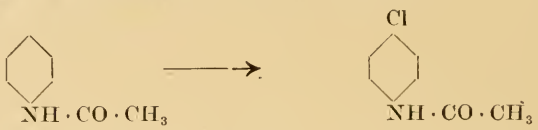


Natrium-isovalerianat — α-Chlor-isovaleriansäure

Von den Salzen der unterchlorigen Säure hat sich **Chlorkalk** zur Chlorierung von Aminen bewährt[1]).

Die Arbeitsweise beim Chlorieren von Acetanilid erhellt aus dem folgenden Beispiel.

Darstellung von Monochlor-acetanilid[2]) (Acet-p-chloranilid):



Man löst 5 Teile Acetanilid in 10 Teilen Eisessig und 10 Teilen Alkohol unter Erwärmen, verdünnt die Mischung mit 100 Teilen Wasser, erwärmt sie auf 50° und setzt langsam 100 Teile einer kalten Chlorkalklösung von 10% Gehalt an CaO_2Cl_2 hinzu. Das Chlorderivat scheidet sich aus und wird aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisiert.

Ferner dient Chlorkalk zur technischen Darstellung von Chloroform aus Äthylalkohol oder Aceton.

Es entsteht wohl zunächst Acetaldehyd und dann Trichlor-acetaldehyd (Chloral) bezw. Monochlor-aceton und dann Trichlor-aceton; die Halogenkörper werden darauf durch den Kalk hydrolytisch gespalten[3]):

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3 \cdot CO \cdot H} \rightarrow CCl_3H + COOH \cdot H;$$

$$\underset{\text{Trichlor-aceton}}{CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3} \rightarrow CCl_3H + COOH \cdot CH_3.$$

Reiner Methylalkohol gibt kein Chloroform[4]).

Darstellung von Chloroform aus Äthylalkohol[4]). Man rührt 430 g Chlorkalk von 23,4% Gehalt mit 1½ l Wasser an, setzt 100 g Ätzkalk und 100 ccm Alkohol (von 88,5%) hinzu und destilliert. Zum Destillat fügt man Kalkmilch und Chlorcalcium, hebt das Chloroform ab, schüttelt es wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure und rektifiziert.

Nach Curtman[5]) ist jedoch der Zusatz von Ätzkalk schädlich, da er die Ausbeute an Chloroform vermindert[6]).

Um Aceton in Chloroform überzuführen, arbeitet man in folgender Weise.

Darstellung von Chloroform aus Aceton[7]). Man verreibt 275 g Chlorkalk (mit 33,3% Gehalt an wirksamem Chlor) mit 800 ccm Wasser und gibt allmählich ein Gemisch von 22 g Aceton und 70 ccm Wasser hinzu.

---

[1]) J. Tscherniac, B. *9*, 146 (1876) und B. *32*, 3582 (1899); T. H. Norton und J. Tscherniac, Bl. [2], *30*, 106; Eug. Bamberger und Edm. Renauld, B. *28*, 3168 (1895); Ed. Lippmann und Regensdorfer, B. *30*, 2053 (1897).

[2]) O. N. Witt, B. *8*, 1226 (1875). — Vgl. auch: G. Bender, B. *19*, 2273 (1886); Ad. Claus und E. Stapelberg, A. *274*, 286 (1893).

[3]) W. R. Orndorff und H. Issel, Am. *10*, 363; B. *21*, Ref. 889 (1888); Th. Zincke, B. *26*, 501 (Fußnote 1) (1893).

[4]) A. Belohoubeck, A. *165*, 352 (1873); A. Goldberg, J. pr. [2], *24*, 115(1881); vgl. Soubeiran, A. ch. [2], *48*, 131 (1831).

[5]) Zitiert nach F. Beilstein, Handb. d. org. Chem., 3. Aufl., 1893. I. Bd., S. 145.

[6]) Vgl. auch: F. W. Frerichs, Ch. Z. *36*, 377 (1912), sowie D. R. P. 249331; C. *1912*, II. 396 und Americ. Pat. 1359099; C. *1921*, II, 1060.

[7]) J. Liebig, A. *1*, 199 (1832); Orndorff und Issel, loc. cit.

Auch Kalium- und Natrium-hypochlorit kann zu Chlorierungen dienen[1]).

Hypochlorite in statu nascendi[2]) sind die wirksamen Agenzien bei der elektrolytischen Darstellung von Chloroform nach dem Patente der Chem. Fabrik auf Akt. vorm. E. Schering[3]) (siehe auch unter Darstellung von Jodoform, S. 892). Hiernach elektrolysiert man eine wäßrige Lösung von Chlorkalium bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd oder Aceton. Diese Methode, die bei der Darstellung von Chloroform meist nur geringe, dagegen bei der analogen Gewinnung von Jodoform (siehe S. 892) sehr gute Resultate gibt, ist vielfach um- und ausgestaltet worden[4]). Nach Wäser[5]) arbeitet man am besten bei Gegenwart von Bariumhydroxyd und Bariumchlorid in folgender Weise. (Allgemeines über die elektrochemischen Arbeitsmethoden siehe II. Bd., S. 873ff.).

Elektrochemische Darstellung des Chloroforms aus Alkohol[5]). Anode und Kathode sind Platinbleche. Die Kathode befindet sich in einem Tonzylinder. Kathodenflüssigkeit: 30 ccm Salzsäure (1,19). Anodenflüssigkeit: 80 g krystallisiertes $Ba(OH)_2 + 8\ H_2O$, in 300 ccm Wasser von 50° gelöst, 1 g $BaCl_2 + 2\ H_2O$, dazu allmählich 30 ccm Alkohol. Stromstärke: 2 Amp. Badspannung: 8 V. Zugeführte Strommenge: 6.3 Amp.-Stden. Badtemperatur: anfangs 50°; nach ½ Stunde wird mit dem langsamen Zusatz des Alkohols begonnen und die Temperatur allmählich bis auf 70° gesteigert. Stromdichte: an der Anode ca. 4 Amp. pro 100 qcm und an der Kathode ca. 10 Amp. pro 100 qcm. Die Kathodenlauge muß zeitweise erneuert werden. Am Schluß wird das gebildete Chloroform zusammen mit dem überschüssigen Alkohol abdestilliert. Stromausbeute ca. 35%.

Indigo läßt sich ebenfalls elektrolytisch chlorieren, wenn man ihn in einer Lösung oder Suspension von geschmolzenem salzsauren Pyridin oder Chinolin der Elektrolyse unterwirft[6]).

Auch bei der elektrolytischen Chlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe entstehen Gemenge verschieden hochchlorierter Produkte; daneben tritt zeitweise auch noch Oxydation auf, z. B. Bildung von Chloranil[7]).

Ein Gemenge von Tri- und Tetrachlor-benzochinon mit mono-, di- und wahrscheinlich auch trichlor-benzolsulfosaurem Kalium erhält man bei der Elektrolyse von benzolsulfonsaurem Kalium mit Kaliumchlorid in Wasser[8]).

7. Kupferchlorür (Cu_2Cl_2).

Über die indirekte Methode, Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, die über den Nitro-, Amino- und Diazo-körper führt (vgl. oben S. 795), siehe die Kapitel „Nitrogruppe" und „Aminogruppe", ferner „Reduktion"

[1]) Lassar-Cohn und F. Schultze, B. *38*, 3294 (1905); Castoro, G. *28*. II. 312; C. *1899*, I, 275. — Wedekind u. Co. in Uerdingen a. Rh., D. R. P. 152175; Frdl. *7*. 167. Vgl. über die Darstellung von Hypochloritlösungen auch Graebe, B. *35*. 2753 (1902). [2]) O. Dony-Hénault, Z. El. *7*. 57 (1900/01).

[3]) Chem. Fbk. a. A. (vorm. E. Schering). D. R. P. 29771; Frdl. I. 576; vgl. auch Th. Kempf, Engl. Pat. 8148 (1884).

[4]) Vgl. z. B. K. Elbs und A. Herz, Z. El. *4*, 113 (1897/98); O. Dony-Hénault, l. c.; J. E. Teeple, Am. Soc. *26*, 170; C. *1904*, I. 996.

[5]) W. Wäser, Ch. Z. *34*, 141 (1910); hier ist auch die ältere Literatur angegeben. — Vgl. auch K. Elbs, Z. El. *18*, 681 (1912).

[6]) E. Kunz, D. R. P. 239672; Ch. Z. *35*, Ref. 583 (1911).

[7]) Fr. Fischer und L. Glantzstein, B. *49*, 2473 (1916). — R. G. Van Name und C. H. Maryott, Am. J. Sc. *35*. [4], 153; C. *1913*, I. 1106.

[8]) K. Elbs, Elektrochemie organischer Stoffe. Z. El. *1910*, 308.

(II. Bd., S. 312ff.) und „Diazo-, Azogruppe usw." (IV. Bd.), sowie III. Bd., S. 577[1]).

Eine direkt verwendbare Lösung von Kupferchlorür erhält man folgendermaßen: Man erwärmt 40 g Kupfersulfat in einer Lösung von 60 g Kochsalz in 200 ccm Wasser auf 80° und gibt langsam tropfenweise eine 25%ige Natriumbisulfitlösung zu, bis die grüne Farbe verschwunden ist. Nach dem Erkalten ist die Lösung gebrauchsfähig[2]).

Verwendung findet Kupferchlorür bei der indirekten Chlorierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, in der Weise, daß man den Kohlenwasserstoff zunächst nitriert, den entstandenen Nitrokörper zur Aminoverbindung reduziert, diese durch Behandlung mit salpetriger Säuren diazotiert und schließlich das Diazoniumsalz durch Behandlung mit Kupferchlorür unter Stickstoffabspaltung in die Halogenverbindung überführt. Man erhält so Chlorsubstitutionsprodukte, bei denen die Stellung des Chlors eindeutig festgelegt ist (vgl. S. 795).

8. Nitrosylchlorid (NOCl) oder Stickoxyd (NO) und Chlor.

(Siehe auch IV. Bd. unter „Aminosäuren", „Aminogruppe".)

Darstellung von Nitrosylchlorid siehe IV. Bd. unter „Nitrosogruppe".

Der Ersatz von Aminogruppen durch Chlor gelingt in der Reihe der **aromatischen** Körper mit Hilfe der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion meist sehr glatt über die Diazoniumsalze (siehe S. 829 unter 7).

Der analoge Austausch von Aminogruppen gegen Halogen in der Reihe der **aliphatischen** Verbindungen geschieht unter Anwendung von Nitrosylhalogen (siehe auch unter Nitrosylbromid, S. 869).

Nach Solonina[3]) entstehen auch bei dieser Reaktion intermediär Diazokörper, die aber leicht zerfallen:

$$\text{I.}\quad R \cdot NH_2 + NOCl = R \cdot N : N \cdot Cl + H_2O;$$

$$\text{II.}\quad R \cdot N : N \cdot Cl = R \cdot Cl + N_2.$$

Den Gesamtvorgang gibt also folgende Gleichung wieder:

$$R \cdot NH_2 + NOCl = R \cdot Cl + N_2 + H_2O.$$

Bei der **praktischen Ausführung der Reaktion** geht man meist nicht von fertigem Nitrosylhalogen[4]) aus, sondern man bringt gleichzeitig Stickoxyd und Halogen auf das Amin zur Einwirkung, wie es das unten folgende Beispiel zeigt. (Über die *Darstellung von Chlor* siehe I. Bd., S. 673 u. oben S. 799.)

Darstellung von Stickoxyd (NO)[5]). *Man beschickt einen Kippschen Apparat mit Kupferblechschnitzeln und Salpetersäure* ($d = 1{,}2$):

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Nebenprodukte der Reaktion sind etwas Stickoxydul[6]) (N_2O) *und Stickstoff. Man reinigt das Gas von Säuredämpfen, indem man es mit Kalilauge oder auch nur mit Wasser wäscht. Getrocknet wird es evtl. mit Chlorcalcium. An Stelle von metallischem Kupfer kann man auch Arsen-trioxyd anwenden.*

[1]) Über den Gang der Sandmeyerschen Reaktion vgl. auch: G. Heller und W. Fischer, B. *44*, 250ff. (1911).

[2]) F. L. Llorenz, Sociedad espanola de Fisica y Quimica, Madrid, Sitz. vom 6. V. 1912; Ch. Z. 1912. 898. [3]) W. Solonina, *JK 30*, 431; C. *1898*, 887.

[4]) W. Solonina, l. c. — Vgl. W. A. Tilden, Chem. N. *29*, 183; C. *1874*, 370.

[5]) Siehe im übrigen: E. Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden, 1. Bd., 265 (1909). [6]) L. Carius, A. *94*, 138 (1885).

Darstellung von l-Chlor-bernsteinsäure (II) aus l-Asparaginsäure (I) (Amino-bernsteinsäure)[1]:

I. $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow$ II. $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(Cl) \cdot COOH$.

Man löst 36 g Asparaginsäure in 35 g konzentrierter Salzsäure und 35 ccm Wasser, sättigt die Lösung in der Kälte mit Chlorgas und leitet dann ca. 4 Stunden gleichzeitig Chlor und Stickoxyd getrennt in die Flüssigkeit ein. Durch Extrahieren der Masse mit absolutem Äther erhält man 40 g weiße Chlor-bernsteinsäure = ca. 98% Ausbeute.

Eine **andere Arbeitsweise** besteht darin, daß man salpetrige Säure auf das Amin in konzentriert salzsaurer Lösung einwirken läßt (vgl. IV. Bd. unter „Aminosäuren"). Das wirksame Agens dürfte auch hier Nitrosylchlorid sein:

$$HNO_2 + HCl = NOCl + H_2O.$$

Darstellung von α-Chlor-glutarsäure (II) aus Glutaminsäure (I) (α-Amino-glutarsäure)[2]:

(I.) $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow$ (II.) $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(Cl) \cdot COOH$.

Man reibt 100 g salzsaure Glutaminsäure mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure an und fügt zu der Flüssigkeit 45 g Natriumnitrit in gesättigter wäßriger Lösung. Man überläßt das Gemisch einige Zeit sich selbst, befreit es hierauf mittels eines durchgesaugten kräftigen Luftstroms von den Stickoxyden, äthert es aus und destilliert den Äther im Vakuum ab. Der zurückbleibende gelbe Sirup krystallisiert im evakuierten Exsiccator. Die Krystalle werden auf Ton gepreßt und aus wasserfreiem Äther oder aus Äther-Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute: ca. 20% der salzsauren Glutaminsäure.

Bezüglich der **„Waldenschen Umkehrung"** sei auf die Originalliteratur[3]) verwiesen (siehe auch S. 869 und unter: Nitrosylbromid, S. 915).

9. Sym. Dichlor-harnstoff $CO\langle^{NHCl}_{NHCl}$.

Dichlor-harnstoff hat Verwendung gefunden, um Aminwasserstoff durch Chlor zu ersetzen. So bildet sich aus Benzylamin und Dichlor-harnstoff, je nachdem, ob das erstere oder der letztere im Überschuß angewendet wird, Benzyl-mono- oder Benzyl-dichloramin[4]):

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \begin{cases} \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NHCl \\ \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl_2. \end{cases}$$

Statt des Dichlor-harnstoffs läßt sich auch Chlor-carbaminsäure-ester anwenden[5]).

Darstellungsvorschrift von Dichlor-harnstoff siehe S. 806. Kapitel 3.

---

[1]) O. Walden, B. *29*, 134 (1896). — Vgl. W. A. Tilden und B. M. C. Marshall, Chem. N. *71*, 239; C. *1895*, II, 30; Soc. *67*, 494; J. *1895*, 1439.

[2]) E. Jochem, H. *31*, 124 (1900/1901).

[3]) P. Walden, B. *28*, 2766 (1895); Derselbe, B. *29*, 133 (1896); P. Walden und O. Lutz, B. *30*, 2795 (1897); P. Walden, B. *30*, 3146 (1897); Derselbe, B. *32*, 1833 (1899); Derselbe, B. *32*, 1855 (1899); Emil Fischer, B. *39*, 2895 (1906); Derselbe, B. *40*, 489 (1907); Emil Fischer und K. Raske, B. *40*, 1051 (1907); Emil Fischer und H. Scheibler, B. *41*, 889 (1908); Dieselben, B. *41*, 2891 (1908); Dieselben, B. *42*, 1219 (1909); Emil Fischer, H. Scheibler und R. Groh, B. *43*, 2020 (1910). — Emil Fischer, A. *381*, 123 (1911). — A. Werner, A. *386*, 1 (1912).

[4]) R. L. Datta, Am. Soc. *34*, 1613; C. *1913*, I. 243.

[5]) R. L. Datta und S. D. Gupta, Am. Soc. *36*, 386; C. *1914*, I, 1253.

III. Substitution von Sauerstoff und von Hydroxylgruppen durch Chlor mittels chlorhaltiger Verbindungen.

Um in Ketonen, Alkoholen, Phenolen oder Carbonsäuren an die Stelle des Sauerstoffs bezw. der Hydroxylgruppe Halogen in das Molekül einzuführen, gelangen ausschließlich Chlorverbindungen zur Anwendung, und zwar hauptsächlich solche, die neben dem Halogen ein Element oder eine Atomgruppe enthalten, welche Sauerstoff oder Hydroxyl zu binden vermag. Derartige Elemente und Atomgruppen sind H, P, CO, SO_2 usw. Mithin gehören für den in Rede stehenden Zweck zu den brauchbarsten Chlorierungsmitteln: **Salzsäure, Phosgen, Phosphorchloride, Thionylchlorid** usw.

Diese Chlorierungsmittel sind sämtlich Säurechloride, außer der Salzsäure (die man aber als das Säurechlorid des Wassers auffassen kann: $H \cdot OH \rightarrow H \cdot Cl$); denn Phosgen ist das Säurechlorid der Kohlensäure: $CO(OH)_2 \rightarrow COCl_2$, Phosphor-trichlorid das der Ortho-phosphorigen Säure: $P(OH)_3 \rightarrow PCl_3$, Phosphor-oxychlorid das der Phosphorsäure: $PO(OH)_3 \rightarrow POCl_3$, Phosphor-pentachlorid das der hypothetischen Ortho-phosphorsäure[1]: $P(OH)_5 \rightarrow PCl_5$ und Thionylchlorid das der schwefligen Säure: $SO(OH)_2 \rightarrow SOCl_2$.

Daher hat es nichts Auffälliges, daß auch organische Säurechloride als Chlorierungsmittel fungieren können. Dies trifft zu für Benzolsulfochlorid und seine Homologen.

Im folgenden werden diese Säurechloride in der angegebenen Reihenfolge bezüglich ihrer Anwendung als Chlorierungsmittel besprochen.

1. Salzsäure (auch bei Gegenwart wasserbindender Stoffe).

Entwicklung von gasförmiger Salzsäure[2]). *Man läßt zu rauchender Salzsäure, die sich in einer gewöhnlichen dickwandigen Flasche (am besten einer zweihalsigen) befindet, aus einem Hahntrichter konzentrierte Schwefelsäure hinzutropfen, wäscht den sogleich unter schwacher Wärmeentwicklung entweichenden Salzsäurestrom zunächst in einer mit Sicherheitsrohr versehenen Waschflasche mit Wasser und trocknet ihn evtl. mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Phosphor-pentoxyd. Wenn die Flüssigkeit in der Flasche das spezifische Gewicht 1,566 erreicht hat, hört die Gasentwicklung auf. 0,32% HCl hält die Flüssigkeit zurück.*

An Stelle der konzentrierten Salzsäure kann man auch Chlornatrium anwenden, das mit roher Salzsäure durchfeuchtet ist und die Entwicklungsflasche zu höchstens einem Drittel füllt[3]).

Die Einwirkung von Salzsäure auf Alkohole führt zu Halogenalkylen, d. h. zu den Estern der Salzsäure (vgl. darüber II. Bd., S. 477). Da bei der Reaktion Wasser entsteht, das den Prozeß in die umgekehrte Richtung zu drängen sucht (Verseifung), so wird die Reaktion zwischen Alkoholen und Salzsäure durch wasserbindende Mittel erleichtert. Als solche kommen hauptsächlich **Chlorzink** oder **wasserfreies Natriumsulfat** in Betracht (II. Bd., S. 478/9).

Darstellung von Chloräthyl[4]) $C_2H_5 \cdot OH \xrightarrow{+HCl} C_2H_5 \cdot Cl$. Man leitet in das siedende Gemisch von 1 Teil geschmolzenem Chlorzink und 2 Teilen 95%igem Alkohol

[1]) $H_3PO_4 + H_2O = H_5PO_5$. [2]) P. W. Hofmann, B. *1*, 272 (1868).

[3]) Siehe z. B.: F. W. Henle, Anleitung für das organisch-präparative Praktikum. (1909), S. 44, Fußnote 1, u. S. 115.

[4]) C. E. Groves, B. 7. 741 (1874) und A. *174*, 372 (1874); F. Krüger, J. pr. [2], *14*, 195 (1876).

unter Rückflußkühlung Salzsäuregas ein und wäscht das entweichende Chloräthyl durch Wasser und konzentrierte Schwefelsäure. Ausbeute: nahezu quantitativ.

Mit Hilfe von wässeriger Salzsäure statt Salzsäuregas kann man Chloräthyl (C_2H_5Cl) wie auch Chlormethyl (CH_3Cl) in guter Ausbeute erhalten, wenn man ein Gemisch der Säure (19° Bé.) mit dem entsprechenden Alkohol (Äthyl- bzw. Methyl-alkohol) in kontinuierlichem Strome auf schwach erwärmtes wasserfreies Chlorcalcium fließen läßt[1]).

Die Anwendung von Chlorzink bei dem Ersatz von alkoholischem Hydroxyl durch Chlor kann jedoch eine intramolekulare Wasserabspaltung in dem angewandten Alkohol herbeiführen[2]). Das so entstandene Olefin lagert dann Chlorwasserstoff an (vgl. S. 820), so daß sich neben primärem auch sekundäres Chlorid bildet, z. B.:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \rightarrow [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2] \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$$

primärer Heptylalkohol — sekundäres Heptylchlorid

Aus diesem Grunde ist in manchen Fällen entwässertes Glaubersalz als wasserbindendes Mittel vorzuziehen.

Darstellung von Methyl-styryl-chlorid (II) aus Methyl-styryl-carbinol (I)[3]):

(I.) $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot CH_3 \rightarrow$ (II.) $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHCl \cdot CH_3$.

Man leitet in eine ätherische Lösung von Methyl-styryl-carbinol, die mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat versetzt ist, bei 0° trocknes Salzsäuregas ein und trennt das sich als Öl ausscheidende Chlorid von dem übrigen Reaktionsgemisch.

In diesem Beispiel tritt also ein Austausch der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen Halogen ein, ohne daß die Doppelbindung angegriffen wird.

In manchen Fällen genügt es schon, in den betreffenden Alkohol gasförmige Salzsäure einzuleiten, um zu dem Chlorkörper zu gelangen, so z. B. bei der Darstellung von *Benzylchlorid* aus Benzylalkohol[4]) (I) und von *tertiärem Butylchlorid* aus tertiärem Butylalkohol[5]) (Trimethylcarbinol) (II):

I. $C_6H_5 \cdot CH_2OH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2Cl$

II. $(CH_3)_3C \cdot OH \rightarrow (CH_3)_3C \cdot Cl$.

Oft muß man auch höhere Temperaturen bei diesen Reaktionen anwenden und entweder im geschlossenen Rohr[6]) oder im offenen Gefäß unter Anwendung eines Rückflußkühlers[7]) arbeiten.

Der Ersatz von Hydroxyl durch Chlor unter Druck hat sich z. B. für die Gewinnung von Monochlorhydrin aus Glycerin bewährt. Erhitzt man Glycerin mit wässeriger Salzsäure vom spez. Gew. 1,185 während 15 Stunden auf 120°, so erhält man nach dem Abtreiben des Wassers und der überschüssigen Salzsäure ein Gemenge von 75% Monochlorhydrin und 25%

---

[1]) Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation, D. R. P. 280740: C. *1915*, I. 104.

[2]) C. Schorlemmer, B. *7*, 1792 (1874).

[3]) A. Klages, B. *35*, 2650 (1902). [4]) S. Cannizzaro, A. *88*, 130 (1853).

[5]) J. Schramm, M. *9*, 619 (1888).

[6]) H. Malbot, Bl. [3], *1*, 603 (1889) und *2*, 136; B. *22*, R. 761 (1889). — H. Beckurts und R. Otto, B. *18*, 226 (1885).

[7]) Vgl. z. B. A. Ladenburg, B. *16*, 1407 (1883).

unveränderten Glycerins, das sich für die Darstellung von Sprengstoffen direkt verwenden läßt[1]). Das durch die wässerige Salzsäure eingeführte und das durch die Reaktion entstehende Wasser verhindert dabei die Bildung von Dichlorhydrin:

$$C_3H_5(OH)_3 \rightarrow C_3H_5(OH)_2Cl.$$

2. Phosgen ($COCl_2$).

Phosgen kann dazu dienen, den Sauerstoff im Benzaldehyd durch Chlor zu ersetzen. Man erhitzt zu diesem Zweck den Aldehyd mit flüssigem Phosgen auf 120—130° im Einschlußrohr[2]):

$$C_6H_5 \cdot CHO + COCl_2 = \underset{\text{Benzalchlorid}}{C_6H_5 \cdot CHCl_2} + CO_2.$$

In ähnlicher Weise läßt sich *Acetylchlorid* aus Essigsäure gewinnen[3]) (vgl. über die Darstellung von Acetylchlorid auch S. 735):

$$CH_3 \cdot COOH + COCl_2 = CH_3 \cdot COCl + CO_2 + HCl.$$

Der Vorzug der Methode vor der analogen Anwendung von Phosphorchloriden (siehe unten) besteht darin, daß neben dem Chlorkörper nur gasförmige Reaktionsprodukte auftreten.

(In seltenen Fällen wird in Carbonylkörpern mittels Phosgens auch Wasserstoff durch Chlor ersetzt, siehe oben S. 824.)

3. Phosphor-trichlorid (vgl. S. 734).

1. Phosphor-trichlorid findet seine Hauptanwendung zum Ersatz von Hydroxyl in Carboxylgruppen durch Chlor, also zur **Darstellung von Säurechloriden aus Carbonsäuren.** Zu diesem Zweck ist es besonders bei den niederen Fettsäuren dem sonst meist angewandten Phosphor-pentachlorid (siehe den S. 836 folgenden Abschnitt 5) vorzuziehen[4]).

Darstellung von Säurechloriden aus Carbonsäuren und Phosphor-trichlorid. Man arbeitet in einem geschlossenen Gefäß und gibt zweckmäßig zu Beginn der Reaktion eine geringe Menge Salzsäure oder salzsäurebildender Stoffe, z. B. Wasser, und einen entsprechenden Überschuß von Phosphor-trichlorid hinzu oder man erhitzt einfach feuchtes Ausgangsmaterial im Autoklaven mit dem Trichlorid[5]).

Besondere Vorteile gewährt die Anwendung des Phosphor-trichlorids bei der Darstellung von Säurechloriden, wenn es sich darum handelt, Säureamide aus Carbonsäuren über die Säurechloride darzustellen, ohne daß man diese letzteren erst isolieren will[6]).

2. Ferner kann Phosphor-trichlorid zum Ersatz von phenolischem und alkoholischem Hydroxyl durch Chlor dienen: es führt β-Naphthol-natrium in *β-Chlor-naphthalin* über[7]).

---

[1]) Dtsch. Sprengstoff-Akt.-Ges., D. R. P. 180668, 201230, 229536, 229872; C. *1907*, I, 774; *1908*, II, 1218; *1911*, I. 274 und 358.

[2]) Th. Kempf, J. pr. [2], *1*, 412 (1870).

[3]) Th. Kempf, l. c.; vgl. aber auch Chem. Fabrik vorm. Hofmann u. Schoefensack, D. R. P. 29669; Friedländer, *1*, 574. — A. Hochstetter, D. R. P. 283896 und 284617; Ch. Z. *39*, Ref. 246 (1915). [4]) Ch. Gerhardt, A. *87*, 63 (1853).

[5]) D. R. P. 251806; vgl. R. Scheuble, Ch. Z. *36*, Ref. 583 (1912) u. C. *1912*, II, 1503. [6]) Aschan, B. *31*, 2344 (1898).

[7]) Darzens und Berger, C. r. *148*, 787 (1909); C. *1909*, I, 1567.

p-Alkyloxy-phenyl-äthylalkohole werden in die entsprechenden Chloride übergeführt, die dann bei der Behandlung mit Ammoniak oder Alkylamin in die p-Alkyloxy-phenyl-äthylamine übergehen[1]):

$$RO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \rightarrow RO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl \rightarrow RO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

3. Auch Alkaloide lassen sich mit Hilfe von Phosphor-trichlorid chlorieren[2]).

Darstellung von Chlor-morphin ($C_{17}H_{17}NO(OH)Cl$): Man übergießt 20 g bei 120° getrocknetes Morphin in einem weithalsigen Kolben mit langem Luftkühler mit soviel Phosphor-trichlorid, daß die ganze Morphinmenge durchtränkt ist, beendet die sehr bald eintretende heftige Reaktion durch anschließendes 3—4stündiges Erhitzen, nimmt mit Alkohol auf, verdünnt mit Wasser, macht mit Soda alkalisch, zieht mehrmals mit Chloroform aus, wäscht die Chloroformlösung mehrfach mit Wasser, um sie von Alkohol zu befreien, trocknet sie über Chlorcalcium, filtriert, destilliert das Chloroform ab, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle von Chlor-morphin und wäscht sie mit Alkohol. Ausbeute: 12—14 g.

Über die Reaktion von Phosphor-trichlorid mit primären, sekundären und tertiären Alkoholen, siehe S. 15.

4. Phosphor-oxychlorid (vgl. S. 735).

1. Phosphor-oxychlorid kann, wie Phosphor-tri- und Phosphor-pentachlorid, ebenfalls zum Ersatz der Hydroxylgruppe in Carbonsäuren durch Chlor dienen. Jedoch reagiert es nicht mit den freien Säuren, sondern nur mit deren Salzen[3]).

Wie bei der Chlorierung mit Phosphor-trichlorid bilden sich auch bei der Verwendung von Phosphor-oxychlorid keine flüchtigen anorganischen Reaktionsprodukte, so daß man eventuell das gebildete Säurechlorid ohne weiteres aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren kann.

2. Außerdem vermag Phosphor-oxychlorid alkoholisches Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen. Infolgedessen kann man mit seiner Hilfe in Oxysäuren das alkoholische Hydroxyl gegen Chlor austauschen, ohne daß die Carboxylgruppe angegriffen wird. Hierin liegt ein wesentlicher Vorzug des Oxychlorids des Phosphors vor dessen Tri- und Pentachlorid.

Darstellung von Diphenyl-chlor-essigsäure (II) aus Benzilsäure (I)[4]):

$$\text{(I.)}\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \text{(II.)}\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ COOH \end{matrix}$$

Man erwärmt 20 g käufliche Benzilsäure mit 20 ccm Phosphor-oxychlorid so lange gelinde, bis die Säure in Lösung gegangen ist und das Gemisch sich rot zu färben beginnt. Dann trägt man die beim Erkalten zu einem dicken Brei erstarrte Mischung in ungefähr 1 l kaltes Wasser ein und läßt damit so lange (1—1½ Stunden) unter zeitweisem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die ausgeschiedene rohe Diphenyl-chlor-essigsäure ganz fest geworden ist. Man saugt diese ab, trocknet sie und krystallisiert sie aus Benzol-Ligroin um. Ausbeute an umkrystallisierter Säure: 14 g.

3. Vielfache Anwendung als Chlorierungsmittel hat Phosphor-oxychlorid ferner zum Ersatz von Sauerstoff durch Chlor in ring-

[1]) Franz. Pat. 422868; Ch. Z. *1911*, Rep., 314.

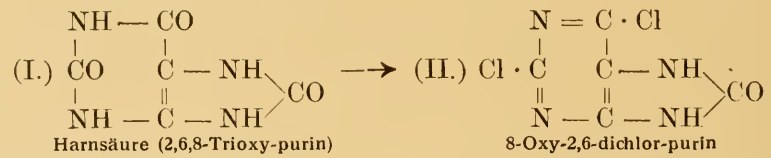
[2]) S. B. Schryver und F. H. Lees, Soc. *77*, 1024.

[3]) Geuther, A. *123*, 113 (1862); siehe auch z. B. Rügheimer und R. Hoffmann, B. *17*, 739 (1884). [4]) Bistrzycki und Herbst, B. *36*, 145 (1903).

förmigen Ketonen, die neben der Carbonylgruppe die Imidgruppe enthalten, gefunden. Diese Reaktionen verlaufen unter gleichzeitiger Abspaltung des Imidwasserstoffes und Entstehung einer doppelten Bindung[1]):

$$-CO \cdot NH- \rightarrow -CCl : N-$$

Besonders wertvoll erweist sich Phosphor-oxychlorid zu derartigen Reaktionen in der Puringruppe. Harnsäure (I) läßt sich z. B. mittels Phosphor-oxychlorids leicht chlorieren, wenn man dieses auf harnsaures Natrium einwirken läßt. Es bildet sich hierbei *2,6-Dichlor-8-oxy-purin*[2]) (II):

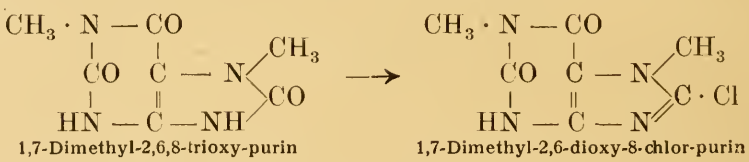


Harnsäure (2,6,8-Trioxy-purin) — 8-Oxy-2,6-dichlor-purin

Ein drittes Chloratom läßt sich in dieses Dichlorprodukt nur schwierig einführen. Es gelingt dies nur mit einem großen Überschuß an Phosphor-oxychlorid und bei häufigem Schütteln des Reaktionsgemisches, sowie sorgfältiger Regulierung der erforderlichen Temperatur[3]).

Auch die im Imidazolkern methylierten Harnsäuren werden durch Phosphor-oxychlorid leicht chloriert[4]).

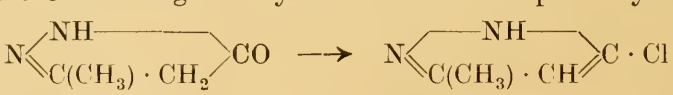
Die im Alloxankern alkylierten Harnsäuren liefern bei der Behandlung mit Phosphor-oxychlorid Chlor-purine, in denen das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom durch das Halogen ersetzt ist[5]), z. B.:



1,7-Dimethyl-2,6,8-trioxy-purin — 1,7-Dimethyl-2,6-dioxy-8-chlor-purin

In den Xanthinen (2,6-Dioxy-purinen) ist der Austausch von Sauerstoff gegen Chlor schwieriger auszuführen[6]).

Über die Chlorierung von Pyrazolonen mit Phosphor-oxychlorid, z. B.:



siehe die Literatur[7]).

5. Phosphor-pentachlorid (vgl. S. 636, 733 usw.).

Phosphor-pentachlorid wird in der präparativen Chemie bei weitem am häufigsten als Chlorierungsmittel angewendet.

---

[1]) Vgl. z. B. S. Gabriel, B. *19*, 1655 (1886); A. Ruhemann, B. *24*, 3975 (1891); S. Gabriel und A. Neumann, B. *26*, 525 (1893); S. Angerstein, B. *34*, 3956 (1901). [2]) Emil Fischer und F. Ach, B. *30*, 2208 (1897).

[3]) Emil Fischer, B. *30*, 2220 (1897).

[4]) Emil Fischer, B. *32*, 267 (1899); derselbe, B. *31*, 2568 (1898).

[5]) Emil Fischer u. F. Ach, B. *31*, 1980 (1898); Emil Fischer u. H. Clemm, B. *31*, 2622 (1898).

[6]) Vgl. Emil Fischer, B. *30*, 2400 (1897).

[7]) A. Michaelis und A. Lachwitz, B. *43*, 2106 (1910).

Sein Gebrauch als Katalysator beim Arbeiten mit elementarem Chlor ist bereits S. 819 behandelt, ebenso seine Anwendung zum Ersatz von Wasserstoff durch Chlor (S. 822).

Seine Hauptanwendung findet Phosphor-pentachlorid zum Austausch von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gruppen gegen Chlor, namentlich **zum Ersatz von Hydroxyl in Carbonsäuren, Sulfosäuren und Alkoholen und von Sauerstoff in Ketonen, Aldehyden, Säurecyaniden, Säureamiden usw.**

Um bei Chlorierungen, die in der Wärme vorgenommen werden, einen langsamen und gleichmäßigen Zusatz des Phosphor-pentachlorids zu erreichen, ist es zuweilen praktisch, die zu chlorierende Substanz zusammen mit dem Lösungsmittel in den Kolben und das Phosphor-pentoxyd in den Aufsatz eines Soxhletschen Extraktionsapparates zu geben. Der Kühler muß dabei durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen werden[1]).

Bezüglich aller Einzelheiten sei auf die einschlägigen Abteilungen in diesem Handbuch verwiesen. Jedoch möge hier über die Gewinnung von Säurechloriden aus Carbonsäuren mittels Phosphor-pentachlorids folgendes nachgetragen werden.

Bei der **Darstellung von Aminosäurechloriden** aus Aminosäuren und Phosphor-pentachlorid (vgl. IV. Bd. unter „Aminosäuren") leistet nach Emil Fischer Acetylchlorid als Lösungsmittel ausgezeichnete Dienste. Man erhält beim Schütteln der freien Aminosäuren mit Fünffach-chlorphosphor und Acetylchlorid krystallinische Produkte, die als Hydrochloride der Aminosäurechloride von der allgemeinen Formel: $R \cdot \underset{\displaystyle NH_3Cl}{\underset{|}{CH}} \cdot COCl$ zu betrachten sind. Um diese salzsauren Aminosäurechloride zu isolieren, ist es nur nötig, sie abzufiltrieren und sie dann mit Acetylchlorid und Petroläther zu waschen. Da hierbei jede Feuchtigkeit auszuschließen ist, besorgt man das Filtrieren und Auswaschen am besten in einem besonderen, Band I, S. 425 abgebildeten und beschriebenen, von Emil Fischer angegebenen Apparat.

Darstellung von salzsaurem α-Amino-butyrylchlorid[2]):

$$\underset{\alpha\text{-Amino-buttersäure}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Salzsaures } \alpha\text{-Amino-butyrylchlorid}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot COCl}.$$

Man übergießt 1 g sorgfältig gepulverte und völlig getrocknete α-Amino-buttersäure mit 20 ccm frischem Acetylchlorid in einer mit Glasstöpsel gut verschließbaren Flasche, kühlt ab, gibt dann 2,2 g frisches und rasch zerkleinertes Phosphor-pentachlorid hinzu und schüttelt 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine. Das ausgeschiedene, hübsch krystallisierte Produkt filtriert und wäscht man in dem oben beschriebenen Apparat. Ausbeute: 1 g salzsaures α-Amino-butyrylchlorid.

Auch höhere Fettsäuren lassen sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in indifferenten Lösungsmitteln in die entsprechenden Chloride überführen. So entsteht aus Stearinsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Phosphor-pentachlorid Stearinsäurechlorid.

Außer Acetylchlorid haben u. a. auch Chloroform, Phosphoroxychlorid, Benzol[3]) und Petroläther[4]) als Lösungsmittel beim Ersatz

[1]) F. Strauß, A. *374*, 79 (1910). [2]) Emil Fischer, B. *38*, 619 (1905).
[3]) Siehe z. B.: A. Baeyer, B. *12*, 456 (1879); E. Baumann und S. Fränkel, H. *20*, 221 (1895).
[4]) O. Wallach, A. *263*, 148 (1891); A. Berkenheim, B. *25*, 686 (1892).

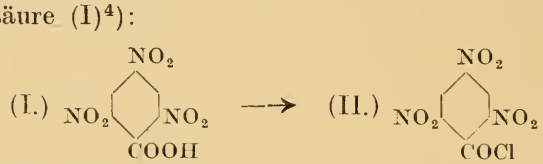
von Hydroxylgruppen durch Chlor mit Hilfe von Phosphor-pentachlorid Verwendung gefunden.

Chloroform hat vor dem Acetylchlorid den Vorzug, die Schleimhäute nicht anzugreifen und daher ein bequemeres Arbeiten zu gestatten. Es diente z. B. bei der Darstellung von *o-Nitro-benzylchlorid* (II) aus Nitrobenzylalkohol (I)[1]) als Lösungsmittel:

ferner bei der Chlorierung der *China-alkaloide*[2]).

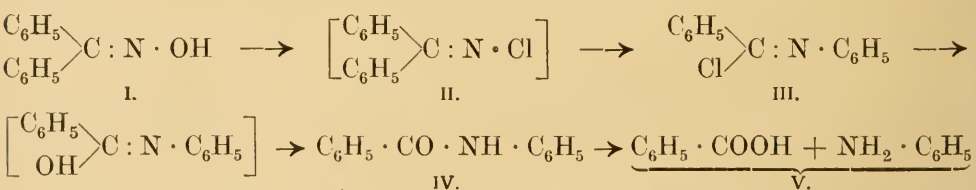
Phosphor-oxychlorid unterstützt häufig die Wirkung des Phosphor-pentachlorids, da es ja selbst zu chlorieren vermag. Es kann in Gemeinschaft mit Phosphor-pentachlorid u. a. zur Überführung von o-Nitrozimtsäure (I) in das entsprechende Säurechlorid (II) dienen[3]):

ferner zur Gewinnung von *2,4,6-Trinitro-benzoesäurechlorid* (II) aus der sym. Trinitro-benzoesäure (I)[4]):



und zu Halogenierungen in der Reihe der *Purinkörper*[5]).

Eine wichtige Anwendung findet Phosphor-pentachlorid ferner bei der **Beckmannschen Umlagerung**[6]) von Ketoximen (vgl. S. 423). Behandelt man z. B. das Oxim des Diphenyl-ketons (Benzophenons) (I) mit Phosphor-pentachlorid, so bildet sich nicht Benzophenon-chlorimid (II), sondern *Benzanilid-imidchlorid* (III); dieses geht mit Wasser in *Benzanilid* (IV) über, das durch hydrolytische Spaltung in *Benzoesäure* und *Anilin* (V) zerfällt:



Das Typische der Reaktion besteht darin, daß Hydroxylgruppe und Kohlenwasserstoffrest ihren Platz vertauschen.

---

[1]) R. Geigy und W. Königs, B. *18*, 2402 (1885).

[2]) W. J. Comstock und W. Königs, B. *25*, 1545 (1892); W. Königs, J. pr. [2] *61*, 15 (1900); Z. H. Skraup und R. Zwerger, M. *21*, 542 (1900).

[3]) Emil Fischer u. H. Kuzel, B. *16*, 34 (1883); R. Pschorr, B. *31*, 1295 (1898).

[4]) Viktor Meyer, B. *27*, 3154 (1894).

[5]) Siehe z. B. Emil Fischer, A. *215*, 253 (1882); B. *17*, 330 (1884); B. *28*, 2486 u. 2491 (1895); Emil Fischer u. F. Ach, B. *28*, 3135 (1895); Emil Fischer, B. *30*, 3010 (1897); Emil Fischer u. F. Ach, B. *31*, 1980 (1898); Emil Fischer, B. *32*, 267 u. 270 (1899).

[6]) E. Beckmann, B. *19*, 989 (1886).

Man arbeitet gewöhnlich mit Phosphor-pentachlorid zum Zwecke der Beckmannschen Umlagerung in ätherischer Lösung[1]) oder wendet als Verdünnungsmittel Phosphor-oxychlorid[2]) an.

Nach Hantzsch[3]) wird die stark verdünnte, absolut ätherische Lösung des betreffenden Oxims mit dem Phosphor-pentachlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt, bis schließlich ein erheblicher Überschuß davon am Boden bleibt. Die abgegossene Flüssigkeit wird dann meist, zur Zersetzung des primär gebildeten Imidchlorids, mit Wasser durchgeschüttelt und hinterläßt beim Verdampfen das Säureanilid. Dieses kann durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160° hydrolytisch gespalten werden, zerfällt aber oft schon im Entstehungszustande mit Wasser oder beim Kochen mit Alkalilauge[4]).

Näheres siehe Band IV, Aminogruppe, und Literatur[5]).

6. Thionylchlorid ($SO : Cl_2$) (vgl. S. 636 u. 734).

Thionylchlorid kann ebenfalls dazu dienen, die Hydroxylgruppe in Alkoholen oder Carbonsäuren durch Chlor zu ersetzen. Es hat vor den Phosphorchloriden den Vorzug, daß sich nur gasförmige Reaktionsprodukte bilden:

$$SOCl_2 + R \cdot COOH = SO_2 + HCl + R \cdot COCl.$$

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist infolgedessen meist recht einfach.

So gelingt es z. B., Salicylsäure mit Hilfe von Thionylchlorid in Salicylsäurechlorid überzuführen:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH + SOCl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot COCl + SO_2 + HCl.$$

Darstellung von Salicylsäurechlorid[6]). Man fügt zu 20 g Thionylchlorid unter Kühlung mit Eis und unter Schütteln 16 g Natriumsalicylat in drei Portionen hinzu, läßt die hierbei unter Schwefeldioxydentwicklung entstehende gallertartige Masse bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sie homogen und durchscheinend (mit bläulicher Opaleszenz) geworden ist, destilliert das Thionylchlorid durch schwaches Erwärmen im Vakuum ab, zieht mit niedrig siedendem Ligroin das Salicylsäurechlorid aus und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Ausbeute: 80—90% der Theorie.

Will man das so erhaltene Präparat, das für die meisten Zwecke rein genug ist, völlig reinigen, so muß man es im Vakuum einer Öl- oder Quecksilberpumpe (bei ½ bis 1 mm Druck) destillieren, da im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (ca. 12 mm) bereits fast die Hälfte unter Salzsäureentwicklung und Bildung von Kondensationsprodukten zersetzt wird. Siedepunkt bei ½ mm Druck: 59°.

Auch gesättigte[7]) und ungesättigte[8]) hochmolekulare Fettsäuren (wie Palmitinsäure und Stearolsäure-dijodid) lassen sich mit Hilfe von Thionylchlorid in die entsprechenden Chloride überführen.

---

[1]) E. Beckmann und E. Günther, A. *252*, 49 (1889); E. Beckmann und A. Köster, A. *274*, 7, 21, 25 (1893).

[2]) E. Beckmann, B. *19*, 989 (1886); E. Beckmann und E. Günther, A. *252*, 57 u. 58 (1889). [3]) A. Hantzsch, B. *24*, 53 (1891).

[4]) A. Hantzsch, B. *24*, 4019 (1891).

[5]) O. Wallach, A. *346*, 273 (1906). — G. Schröter, B. *42*, 2336 (1909). — J. Stieglitz und P. P. Peterson, B. *43*, 784 (1910). — P. J. Montague, B. *43*, 2014 (1910).

[6]) E. Kopetschni u. L. Karczag, B. *47*, 235 (1914) — Vgl. auch D. R. P. 277659 u. 284161; Ch. Z. *38*, Ref. 535 (1914) u. *39*, Ref. 246 (1915).

[7]) C. Bückel, D. R. P. 281364; C. *1915*, I, 230.

[8]) F. Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 232459; C. *1911*, I, 1018; Ch. Z. *35*, Ref. 216 (1911).

Ebenso wird in tertiären Alkoholen (I) die Hydroxylgruppe glatt durch Chlor ersetzt, während primäre und sekundäre Alkohole (II) leicht in Schwefligsäureester übergeführt werden können:

$$\text{I. } (C_6H_5)_3C \cdot OH \rightarrow (C_6H_5)_3C \cdot Cl^{1});$$

$$\text{II. } 2\,R \cdot OH + SOCl_2 = SO\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} + 2\,HCl^{2}).$$

Um auch primäre und sekundäre Alkohole zu chlorieren, mischt man diese mit äquimolekularen Mengen einer tertiären Base (z. B. Dimethylanilin, Pyridin usw.) und gibt langsam ein Mol. Thionylchlorid zu. Es tritt unter schwacher Wärmeentwicklung Reaktion ein, die ohne Schwefeldioxydabgabe zu einer Komplexverbindung der drei Körper führt; diese zerfällt beim Erwärmen auf 80—115° bei Behandlung mit Wasser unter Schwefeldioxydentwicklung in das salzsaure Salz der Base und das Chlorderivat des Alkohols:

$$R \cdot OH + SOCl_2 + (CH_3)_2N \cdot C_6H_5 \rightarrow R \cdot Cl + SO_2 + (CH_3)_2N \cdot C_6H_5, HCl^{3}).$$

Im übrigen sei auf S. 734 und den Abschnitt „Aminogruppe" in diesem Handbuche (IV. Bd.) verwiesen.

7. Schwefelchlorür (S_2Cl_2).

Chlorschwefel hat sich für die Darstellung von Monochlorhydrin als geeignet erwiesen.

Darstellung von Monochlorhydrin:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2Cl.$$

Man mischt Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorschwefel und leitet die Reaktion so, daß sie bei einer Temperatur von 50—70° vor sich geht. Hierbei er ält man neben 85—90% Monochlorhydrin und etwas unverändertem Glycerin nur 1—2% Dichlorhydrin. Das Chlorierungsgut wird dann auf 120° erhitzt, wobei der Schwefel schmilzt, und das Chlorhydrin sich als der spezifisch leichtere Körper oben absetzt und durch Abschöpfen oder Ablassen gewonnen werden kann[4]).

Auch für die Darstellung von Kohlenstoff-tetrachlorid aus Schwefelkohlenstoff ist Chlorschwefel verwendet worden[5]).

8. Benzol-sulfochlorid (und Homologe).

Aromatische Sulfonsäurechloride reagieren mit den trockenen Salzen von Carbonsäuren unter Bildung von sulfonsaurem Natrium und dem Chlorid der angewandten organischen Säure[6]):

$$C_6H_5 \cdot SO_2Cl + CH_3 \cdot COONa = C_6H_5 \cdot SO_3Na + CH_3 \cdot COCl.$$

---

[1]) J. F. Norris, R. Thomas und E. M. Brown, B. *43*, 2940 (1910).

[2]) G. Darzens, Ch. Z. *35*, 634 (1911).

[3]) G. Darzens, l. c. — B. Helferich, B. *54*, 1082 (1921).

[4]) D. R. P. 201230; 229536 u. 229872; C. *1908*, II, 1218; *1911*, I, 274 u. 358; Franz. Pat. 370224; Ch. Z. *1907*, Rep., 116.

[5]) Ch. J. Strosacker und Dow, Chemical Comp., Amer. Pat. 1204608; Ch. Z. *43*, Ref., 53 (1919).

[6]) Chem. Fbk. v. Heyden, D. R. P. 123052; Frdl. *6*, 35 u. 36. — Siehe aber: E. Kopetschni und L. Karczag, B. *47*, 235 (1914).

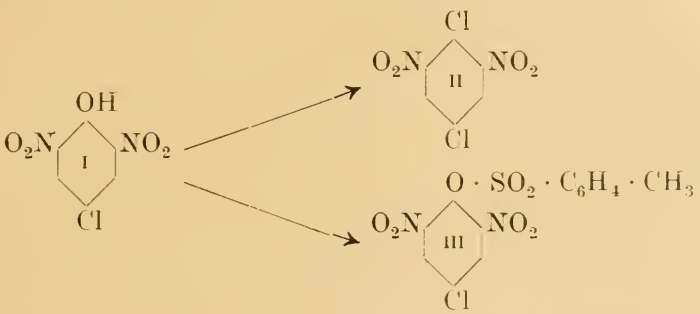
Nach diesem Verfahren lassen sich auch die Säurechloride von Phenolcarbonsäuren herstellen, ohne daß das phenolische Hydroxyl in Mitleidenschaft gezogen wird.

Darstellung von Salicylsäurechlorid[1]) (siehe auch unter Thionylchlorid, S. 839):

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot COONa + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl = OH \cdot C_6H_4 \cdot COCl + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na.$$

Man kocht 160 Teile salicylsaures Natrium und 190 Teile p-Toluol-sulfochlorid in Benzollösung so lange am Rückflußkühler, bis das Toluol-sulfochlorid verschwunden ist. Dann preßt man die Masse ab und konzentriert die Benzollösung. Von den sich zuerst in geringer Menge abscheidenden Nebenprodukten (Salicylid, Salicylsäure-toluol-sulfosäureester) preßt man ab und destilliert aus dem Filtrat das Benzol ab.

Auch die Phenolgruppe in substituierten Phenolen läßt sich bei Anwendung geeigneter Lösungsmittel mit Hilfe von p-Toluol-sulfochlorid ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$) durch Chlor ersetzen. So entsteht aus 4-Chlor-2,6-dinitrophenol (I) in Diäthyl-anilin das 1,4-Dichlor-2,6-dinitro-benzol (II); verwendet man aber Sodalösung an Stelle des Diäthyl-anilins, so bildet sich ausschließlich p-Toluolsulfosäure-4-chlor-2,6-dinitro-phenylester[2]) (III):

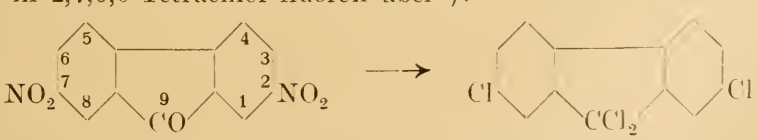


IV. Substitution anderer Gruppen, insbesondere der Nitro- und Sulfosäuregruppe.

Für den Ersatz der Nitro- und Sulfosäuregruppe kommen vor allem die Phosphorchloride und Thionylchlorid in Frage. Die Reaktion wird im allgemeinen bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr vorgenommen, wie die folgenden Beispiele zeigen.

1. Phosphor-pentachlorid (PCl_5).

2,7-Dinitro-fluorenon geht beim Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid auf 180° in 2,7,9,9-Tetrachlor-fluoren über[3]):



Darstellung von Dichlor-benzol aus Brom-nitro-benzol[2]): $Br \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_4Cl_2$. Man erhitzt 2 g o-Brom-nitrobenzol mit 5 g Phosphor-pentachlorid 6 Stunden lang auf 180° im geschlossenen Rohr, schüttelt den flüssigen Inhalt mehrmals mit Äther aus, destilliert den Äther ab und fraktioniert das verbleibende Öl. Sdp. 179—180°. Ausbeute: 1 g.

---

[1]) Chem. Fbk. v. Heyden, D.R.P. 123052; Frdl. *6*, 35 u. 36. — Siehe aber: E. Kopetschni und L. Karczag, B. *47*, 235 (1914).

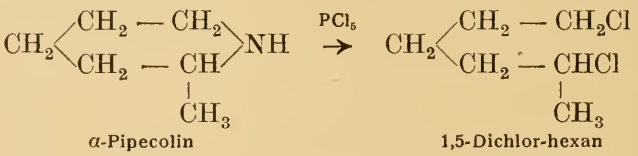
[2]) F. Ullmann und S. M. Sané, B. *44*, 3730 (1911).

[3]) J. Schmidt und H. Wagner, A. *387*, 147ff. (1912).

Die Amino- bzw. Iminogruppe organischer Basen läßt sich allgemein gut in der folgenden Weise durch Chlor ersetzen. Zunächst wird das Amin benzoyliert, mit Phosphor-pentachlorid umgesetzt und das entstandene Gemenge von Phosphor-oxychlorid und Imidchlorid destilliert. Nach Zerstörung des Phosphor-oxychlorids mit Wasser wird aus dem Gemenge von Benzonitril und dem Chlorid das Benzonitril durch Behandlung mit Salzsäure und Alkohol in den salzsauren Benzimid-äthylester $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$, HCl übergeführt (Pinnersche Reaktion) und alsdann mit Äther ausgefällt[1]):

$$NH_2 \cdot X \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot X + PCl_5 = POCl_3 + C_6H_5 \cdot CN + ClX + HCl.$$

Befindet sich die Imidgruppe im Kern einer heterocyclischen Verbindung, so findet die gleiche Reaktion, aber unter Ringsprengung, statt[2]):



α-Pipecolin 1,5-Dichlor-hexan

2. Thionylchlorid ($SOCl_2$).

Thionylchlorid eignet sich für den Ersatz von Nitro- und Sulfosäuregruppen noch besser als Phosphor-pentachlorid. Die Sulfosäure kann entweder als solche oder als Anhydrid oder in Form des Natriumsalzes angewendet werden[3]):

$$2\,R \cdot SO_3H + SOCl_2 = 2\,R \cdot SO_2Cl + H_2O + SO_2 \rightarrow 2\,R \cdot Cl + SO_2.$$

Darstellung von p-Dichlor-benzol: $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \rightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. 2 g p-Chlorbenzol-sulfosäure werden 7 Stunden mit 4 ccm Thionylchlorid auf 180° erhitzt. Ausbeute: quantitativ.

Nitrobenzol gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 180—200° Chlorbenzol:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot Cl$$[4]).

Unter gewissen Bedingungen findet neben Ersatz von Sulfogruppen aromatischer Verbindungen auch Oxydation von Methyl in Seitenketten zu Carboxyl statt.

So kann man o- und p-Chlor-benzoesäure in glatter Reaktion aus o- bzw. p-Toluol-sulfosäure erhalten, wenn man diese oder ihre Salze mit Thionylchlorid auf über 200° erhitzt und die entstandenen Reaktionsprodukte in der Wärme mit Wasser, Alkalien oder verdünnten Säuren behandelt[5]).

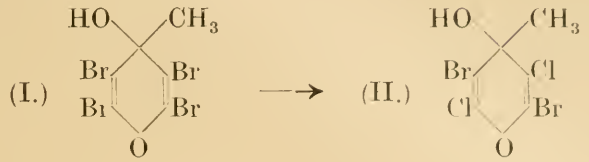
V. Ersatz von Brom oder Jod durch Chlor.

Für diese Zwecke eignen sich im allgemeinen gewisse Metallhalogenide (vgl. den vierten Abschnitt: Jodieren).

In manchen Fällen läßt sich Brom ganz oder teilweise auch durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure durch Chlor ersetzen. So

[1]) J. v. Braun und W. Sobecki, B. *44*, 1424 (1911).
[2]) J. v. Braun und W. Sobecki, B. *44*, 1039 (1911).
[3]) H. Meyer, M. *36*, 719ff.; C. *1916*, I, 51.
[4]) Kinzlberger & Co., D. R. P. 280739; C. *1915*, I, 104.
[5]) Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 282133; Ch. Z. *39*, Ref. 115 (1915).

geht z. B. 2,3,5,6-Tetrabrom-methyl-chinol (I) bei dieser Behandlung in 2,5-Dibrom-3,6-dichlor-methyl-chinol (II) über[1]):



Dritter Abschnitt:

Bromieren.

Vorbemerkung.

Für die Bromierung organischer Verbindungen kommen ganz analoge Methoden zur Anwendung wie für die Chlorierung. Einige kleine Unterschiede in der Arbeitsweise beruhen hauptsächlich auf dem chemisch trägeren Charakter des Broms.

Die **Einteilung des Stoffes** ist die gleiche wie in dem Abschnitt Chlorieren:

A. Zunächst wird die Bromierung mit elementarem Brom ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren behandelt (Kap. 6, S. 843), sodann
B. die gleiche Methode, aber bei Anwesenheit von Katalysatoren (Kap. 7, S. 862), und endlich
C. die Bromierung mit bromhaltigen Verbindungen (Kap. 8, S. 864).

Kapitel 6.

Bromierung mit elementarem Brom ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren.

Bromierungen mit freiem Brom verlaufen entweder in der Weise, daß sich das Halogen an ungesättigte Verbindungen addiert, oder daß es Wasserstoff oder Jod substituiert.

Man kann das elementare Brom entweder in flüssiger, unverdünnter Form anwenden (S. 843) oder in indifferenten Flüssigkeiten gelöst (S. 851), ferner in statu nascendi (S. 856) oder in dampfförmigem — unverdünntem oder verdünntem — Zustande (S. 859) und endlich unter Druck (S. 860).

I. Bromierung mit flüssigem, unverdünntem Brom.

Um das käufliche, gewöhnlich etwas feuchte *Brom zu trocknen*, kann man es mit konzentrierter Schwefelsäure schütteln oder es mit Calciumbromid, geglühtem Bariumoxyd oder Phosphor-pentoxyd behandeln.

---

[1]) Th. Zincke und M. Buff, *A. 341*, 309/55 (1905); C. *1905*, II, 1424.

Um nach der Bromierung *überschüssiges Brom aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen*, wendet man dieselben Methoden an wie beim Chlorieren (siehe S. 800).

Ebenso empfiehlt es sich, zum Schutz der Korken, Schläuche usw., die mit Brom oder dessen Dämpfen in Berührung kommen, die gleichen Vorkehrungen zu treffen wie beim Arbeiten mit Chlor (S. 800). Gute Dichtung der Apparatur und Ausführung aller Operationen mit Brom unter einem gutziehenden Abzug ist ebenfalls wie für Chlor so auch für Brom eine Notwendigkeit, da dessen Tension schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr groß und bei 63° (Siedepunkt) gleich dem Druck einer Atmosphäre ist. Wegen dieser großen Flüchtigkeit des Broms empfiehlt es sich auch häufig, bei Bromierungen von vornherein einen kleinen Überschuß abzuwägen bezw. abzumessen, um die unvermeidlichen Verluste infolge Verflüchtigung zu kompensieren.

Oft mag es weniger lästig sein, das Brom abzumessen, statt es abzuwägen, zumal so die Wage geschont wird. Das spezifische Gewicht des Broms beträgt 3,1.

Wie elementares Chlor, so wirkt auch elementares Brom bei der Halogenierung organischer Substanzen entweder substituierend oder sich anlagernd. (Über Brom als oxydierendes Mittel siehe das Register, II. Bd., S. 178.)

1. Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen.

(Vgl. auch II. Bd., S. 763ff. u. 817).

Um ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe zu bromieren, genügt es oft, sie durch das in einer Waschflasche befindliche flüssige Brom hindurchzuleiten, bis dieses völlig entfärbt ist.

Darstellung von Äthylenbromid (1,2-Dibrom-äthan[1]). Man entwickelt in dem Kolben *a* [Abb. 28] aus Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure Äthylen (siehe dieses Handbuch, II. Bd., S. 746), wäscht das entweichende Gas zuerst mit Wasser (Waschflasche *b*), dann mit verdünnter Natronlauge (Waschflasche *c*) und leitet es endlich in eine dritte Waschflasche (*d*), die 100 g Brom enthält und durch Eis gekühlt wird. Ist das Brom völlig entfärbt, so wäscht man die Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Natronlauge, hebt das Öl ab, trocknet es mit Chlorcalcium, filtriert von diesem ab und destilliert fraktioniert.

Über die Addition von Brom an Di-, Tri- und Tetrachlor-äthylen siehe die Literatur[2]).

Bei der Bromierung ungesättigter Fettsäuren verfährt man meist so, daß man die betreffende Säure in einem organischen Lösungsmittel (Essigester, Äther, Eisessig od. dgl.) löst und dann zu der Lösung sehr langsam und unter dauerndem Schütteln Brom hinzutropfen läßt. Zur Ausführung derartiger Reaktionen empfiehlt es sich, den beistehend abgebildeten Apparat (Abb. 29) anzuwenden.

Beschreibung des Apparates[3]). Als Rührer dient ein Glasrohr *R*, durch das man gleichzeitig das Brom einführt. Unten ist der Rührer löffelförmig gestaltet: Man bläst an das Rohrende eine längliche Kugel an, die dann der ganzen Länge nach aufgeblasen

[1]) Vgl. Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl., (1908), S. 29. — Siehe auch L. Gattermann, Praxis d. organ. Chemikers, 9. Aufl., (1909), S. 166. [2]) W. Herz und W. Rathmann, B. *46*, 2588 (1913).

[3]) H. Bull und L. Saether, Ch. Z. *34*, 649 (1910).

wird. Das Rohr selbst biegt man oberhalb des Löffels ein klein wenig um, und zwar parallel zur Löffelkante. Als Führung für den Rührer dient die Messinghülse *M*, die im Kork *K* befestigt ist. Dieser Kork, sowie der Kolben werden durch Klemmen gehalten. Als Schnurrolle dient ein größerer Kork *S*, der an der Peripherie eine keilförmige Vertiefung für die Treibschnur hat. Das Brom läßt man am besten aus einem kapillar ausgezogenen Glasröhrchen, das man in das obere Ende des hohlen Rührers einhängt, zutropfen.

Bestimmung ungesättigter Fettsäuren in Fettsäuregemischen[1]) (vgl. auch unter „Brom in statu nascendi"). Man wägt in einem Stehkolben von 75 ccm Inhalt ca. 1 g der Fettsäuren genau ab, löst sie in 20 ccm einer Mischung von 1 Teil Eisessig und 5 Teilen trockenem Äther und kühlt den schiefstehenden Kolben mit Eiswasser. Dann läßt man mit Hilfe des oben beschriebenen Apparates 0,5 ccm Brom in ca. 4 Minuten zutropfen, nimmt den Kolben nach einigen Minuten aus dem Eiswasser heraus, läßt ihn wenigstens 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert hierauf in einer

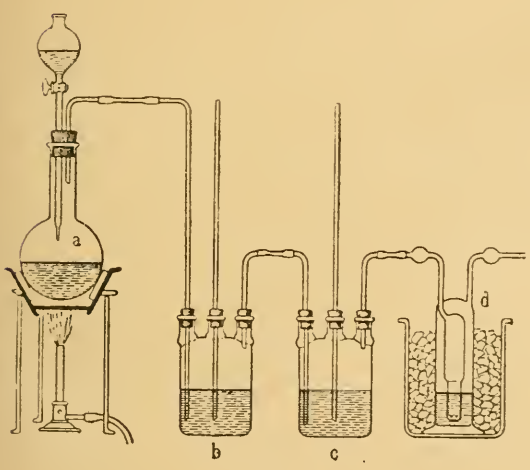


Abb. 28.

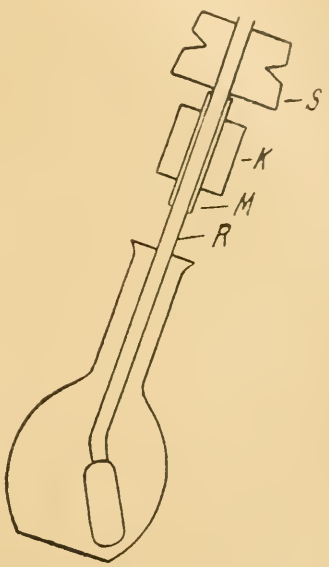


Abb. 29.

Abb. 28. Apparat zur Darstellung von Äthylenbromid.
Abb. 29. Apparat zur Bromierung ungesättigter Fettsäuren.

gewogenen Asbestfiltrierröhre die gebildeten Fettsäurebromide ab. Die Filtrierröhre trocknet man bei 100° und wägt dann.

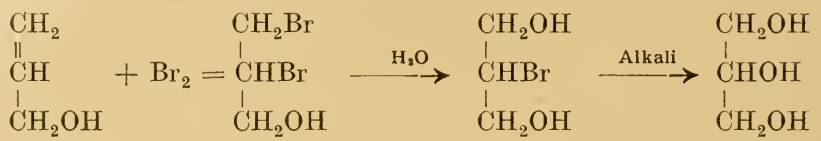
Über den Verlauf der Brom-Addition an konjugierte Äthylenbindungen siehe z. B.: Straus[2]), über die Wärmeentwicklung bei Bromanlagerungen siehe Longuinine[3]).

Über die Bestrebungen, das kostspielige Jod bei der Bestimmung der ungesättigten Fettsäuren in Fettsäuregemischen durch das billigere Brom zu ersetzen, vgl. die Zusammenstellung von Vaubel[4]).

Auch Allylalkohol addiert quantitativ Brom, spaltet die Hälfte desselben aber, wenn man die Reaktion in verdünnter wässeriger Lösung vor-

[1]) H. Bull und J. C. F. Johannesen. Ch. Z. *33*, 73 (1909).
[2]) F. Straus, B. *42*, 2866 (1909).
[3]) W. Longuinine. Ch. Z. *34*, 464 (1910).
[4]) W. Vaubel. Z. ang. *1910*, 2077 u. 2078.

nimmt, sofort wieder infolge Verseifung als Bromwasserstoff ab, während die andere Hälfte erst durch überschüssige Lauge unter Bildung von Glycerin vollständig abgespalten werden kann[1]):



Addition von Brom findet auch statt, wenn man Benzal-anilin (I) in Chloroformlösung mit Brom-Chloroformlösung behandelt. Das entstandene Benzal-anilin-dibromid (II) lagert sich aber leicht, besonders beim Kochen mit Alkohol, in Benzal-p-bromanilin-hydrobromid (III) um, eine Reaktion, die speziell bei stickstoffbromierten Verbindungen häufiger beobachtet worden ist[2]):

$$\text{(I)}\ C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \rightarrow \text{(II)}\ C_6H_5 \cdot NBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5 \rightarrow$$
$$\text{(III)}\ Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHBr \cdot C_6H_5.$$

Eine für die Analyse wichtige Anwendung hat die Bromanlagerung bei der Bestimmung des Kautschuks als Kautschuk-tetrabromid gefunden. Bezüglich der Arbeitsweise sei hier nur bemerkt, daß nach dem älteren Verfahren von Budde und Axelrod der Kautschuk zunächst durch geeignete Lösungsmittel gelöst und dann als Tetrabromid gefällt, während er nach dem neuern Verfahren von Hübener ohne vorherige Lösung durch Erwärmen mit Bromwasser direkt in Kautschuk-tetrabromid übergeführt wird. Das Tetrabromid wird dann bei beiden Methoden nach vorheriger Reinigung mit verschiedenen Lösungsmitteln als solches gewogen. Im übrigen sei auf die Originalliteratur verwiesen[3]).

Über die Möglichkeit, verschiedene ungesättigte Verbindungen durch Anlagerung von Brom (entwickelt aus $KBr + KBrO_3 + H_2SO_4$) und Titration des überschüssigen Broms zu bestimmen[4]), und über Additionsverbindungen von Brom mit gesättigten Verbindungen, z. B. mit Äther[5]), vgl. die Literatur.

---

[1]) M. J. Stritar, Akad. Wissensch. Wien, Ch. Z. *43*, 23 (1919).

[2]) H. Franzen und A. Henglein, J. pr. [2], *91*, 245; C. *1915*, I, 830.

[3]) Siehe z. B.: Th. Budde, Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Militärsanitätswesens *1905*, H. 29; Pharm. Ztg. *50*, 432; Ap. *20*, 421; C. *1905*, II, 172; Gummi-Ztg. *21*, 1205 (1907); C. *1908*, I, 175; Gummi-Ztg. *24*, 4 (1909); Ch. Z. *1910*, Rep., 312. — S. Axelrod, Gummi-Ztg. *21*, 1229 (1907); C. *1908*, I, 176. — G. Hübener, Ch. Z. *33*, 144 u. 155 (1909); C. *1909*, I, 952; Ch. Z. *33*, 648 u. 662 (1909); C. *1909*, II, 313; Gummi-Ztg. *24*, 1067; Ch. Z. *34*, 1307 u. 1315 (1910); C. *1911*, I, 431. — Derselbe und R. Becker, Gummi-Ztg. *25*, 634, 677 u. 751 (1911). — R. Becker, Gummi-Ztg. *25*, 531; C. *1911*, I, 516. — D. Spence, Gummi-Ztg. *24*, 212; Ch. Z. *1910*, R., 312. — C. Harries, Gummi-Ztg. *24*, 850; C. *1910*, I, 1466. — F. W. Hinrichsen und E. Kindscher, Ch. Z. *1911*, 329; Dieselben, Z. a. Ch. *81*, 70 (1913); Ch. Z. *1913*, Rep., 603. — W. Esch, Ch. Z. *1911*, 971. — W. Vaubel, Gummi-Ztg. *26*, 1879 (1912); Ch. Z. *1913*, Rep., 19; C. *1913*, I, 1236. — Derselbe und E. Weinerth, Gummi-Ztg. *28*, 92; C. *1914*, I, 919. — F. Kirchhoff, Gummi-Ztg. *27*, 9; C. *1913*, I, 1467.

[4]) Siehe z. B.: J. Klimont, A. *250*, 501; C. *1912*, II, 1988.

[5]) Vgl. P. Schützenberger, C. r. *75*, 1511; A. *167*, 86 (1873). — D. Mc. Intosh, Am. Soc. *32*, 1330 (1910); Ch. Z. *34*, Ref. 617 (1910).

2. Substitution von Wasserstoff oder Jod durch Brom.

a) Direkte Einwirkung von Brom auf ungelöste Substanzen.

Fügt man zu trockenem p-Xylol trockenes Brom und erhitzt die Mischung auf 140°, dann auf 170° und schließlich auf 200°, so bildet sich *ω-Tetrabrom-xylol*[1]) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr_2$. Dieses Tetrabromderivat geht bei nochmaliger Behandlung mit Brom in das *ω-Hexabrom-p-xylol* über[2]):

$$CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr_2 \rightarrow CBr_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr_3.$$

Feste Substanzen, die mit elementarem Brom bromiert werden sollen, werden oft zweckmäßig vorher geschmolzen. So wird z. B. Äthyl-bernsteinsäure bromiert[3]):

$$COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHBr \cdot COOH.$$

Ein **direkter Austausch von Jod gegen Brom** findet statt, wenn man Jodide der Form $C_nH_{2n+1} \cdot J$ mit Brom übergießt.

Darstellung von sekundärem Brom-propan[4]). $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Man läßt das Brom (etwa das 1½fache der theoretischen Menge) aus einem Tropftrichter langsam zu dem Jod-propan zutropfen, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen und durch Wasser gekühlten Kolben befindet. Nachdem alles Brom hineingetropft ist, überläßt man das durch Jodausscheidung festgewordene Gemenge noch einige Zeit sich selbst, wäscht dann mit Natronlauge und Wasser, trocknet und rektifiziert. Der größte Teil geht sofort zwischen 58—63° über; das Destillat wird nochmals fraktioniert. Man erhält so aus 500 g Jod-propan 285 g Brom-propan, welches vollständig zwischen 58° und 63° übergeht. Ausbeute: 78,8% der Theorie.

Über die Reaktion primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole mit Brom siehe S. 16.

b) Direkte Einwirkung von Brom auf gelöste Substanzen.

Häufig läßt man flüssiges Brom nicht auf die ungelöste bezw. unverdünnte organische Substanz einwirken, sondern man löst diese in einer gegen Brom indifferenten Flüssigkeit oder verdünnt sie damit. Die Einwirkung des Broms gestaltet sich so milder und gleichmäßiger. Als solche **Verdünnungs- oder Lösungsmittel** werden u. a. Wasser, Salzsäure[5]), Bromwasserstoffsäure[6]), konzentrierte Schwefelsäure[7]), Äther, Chloroform[8]), Tetrachlor-äthan[9]), Sulfurylchlorid[10]), Schwefelkohlenstoff, Eisessig[11]), Ameisensäure[12]) angewendet.

Eine recht glatt verlaufende Bromierung in ätherischer Lösung veranschaulicht das folgende Beispiel.

---

[1]) M. Hönig, M. *9*, 1150 (1888).
[2]) Joh. Thiele und Balhorn, B. *37*, 1466 (1904).
[3]) C. A. Bischoff, B. *24*, 2015 (1891).
[4]) R. Meyer, J. pr. [2] *34*, 105 (1886).
[5]) M. Conrad und H. Reinbach, B. *35*, 1817 (1902); L. Wolff, A. *264*, 233 (1891). [6]) H. Leuchs und P. Boll, B. *43*, 2367 (1910).
[7]) Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 107721; C. *1900*, I, 1176.
[8]) Siehe z. B.: Emil Fischer und A. Krämer, B. *41*, 2732 (1908).
[9]) Th. Zincke, W. Frohneberg und J. Kempf, A. *381*, 49 (1911).
[10]) Bad. Anilin- u. Soda-Fbk., D. R. P. 229304; Ch. Z. *35*, Ref. 8 (1911).
[11]) C. Graebe und L. Weltner, A. *263*, 32 (1891).
[12]) R. Willstätter, B. *35*, 1375 (1902).

Darstellung von Benzyl-brom-malonsäure[1]) (vgl. S. 714):

Man löst 50 g Benzyl-malonsäure in 250 g trocknem Äther, setzt allmählich 55 g Brom (1 ⅓ Mol.-Gew.) hinzu, läßt die vom überschüssigen Brom rotbraun gefärbte Lösung ½ Stunde stehen und entfernt dann den größten Teil des gebildeten Bromwasserstoffs durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser. Man hebt darauf den Äther ab, verdunstet ihn und krystallisiert den Rückstand aus etwa 250 ccm heißem Toluol um. Ausbeute: 70 g wasserhaltige oder 67 g trockene Säure = ca. 95% der Theorie.

Die Arbeitsweise bei der ersten Darstellung eines leicht zersetzlichen Enol-dibromids erhellt aus folgendem Beispiel.

Darstellung des Enol-dibromids des Aceto-veratrons $(CH_3O)_2:C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3O)_2:C_6H_3 \cdot C(OH)Br \cdot CH_2Br$. Man löst 1,8 g Aceto-veratron in 4 ccm Äther, fügt nach guter Kühlung 1.6 g trockenes Brom hinzu, saugt den dicken, rotgelben Krystallbrei ab, wäscht mit wenig Äther nach und trocknet 5 Min. im Vakuum über Schwefelsäure.

Die Substanz zersetzt sich sehr schnell unter Abgabe von Bromwasserstoff, so daß nach mehreren Stunden ausgeführte Analysen bereits beträchtlich zu niedrige Bromwerte geben[2]).

Nach Willstätter[3]) eignet sich konzentrierte Ameisensäure als Lösungsmittel bei Halogenierungen häufig besser als z. B. Eisessig.

Darstellung von Dibrom-malonsäure:

Man übergießt 25 g feingepulverte Malonsäure in einem geräumigen Kolben mit 50 g konzentrierter Ameisensäure (spez. Gewicht 1,2), fügt die ganze Brommenge (78 g) auf einmal hinzu, setzt die Flüssigkeit den Sonnenstrahlen aus und kühlt dann wegen der äußerst heftigen Reaktion mit Kältemischung. Im diffusen Licht dauert es länger, bis die Reaktion eintritt, und die Ausbeute ist etwas geringer. Die erkaltete Lösung scheidet bei eintägigem Stehen einen Brei von Krystallen ab, der abgesaugt und mit Ameisensäure gewaschen wird. Durch Einengen der Lauge im Vakuum erhält man noch eine reichliche zweite Krystallisation.

Auch *wässerige Mineralsäuren* eignen sich als Lösungsmittel für Bromierungen, besonders von aromatischen Basen und Aminen.

So gelingt es, Strychnin-sulfosäure in bromwasserstoffsaurer Lösung in Brom-strychnin-sulfosäure überzuführen, die auch aus Nitro-strychnin-sulfosäure unter Ersatz der Nitrogruppe erhalten wird[4]).

In salzsaurer Lösung bromiert man Anthranilsäure.

Darstellung von 3,5-Dibrom-anthranilsäure[5]): $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH \rightarrow H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot COOH$. Man löst 55 g Anthranilsäure in einem Gemisch von 61 g Salzsäure (spez. Gew. 1,12) mit 500 g Wasser, verdünnt auf 3 l, bläst mit Hilfe von Preßluft unter Umrühren im Verlaufe von 8—10 Stunden 129 g Brom in die Lösung, saugt die in weißen Flocken ausgeschiedene Dibrom-anthranilsäure ab, wäscht mit Wasser, löst in sehr verdünntem Ammoniak, filtriert von der geringen Menge ungelöst bleibendem Tribrom-anilin ab, versetzt das Filtrat mit Säure, erwärmt, bis die abgeschiedene Säure krystallinische Struktur angenommen hat, und saugt ab. Ausbeute: 109 g; F. = 231°.

---

[1]) Emil Fischer, B. *37*, 3063 (1904); vgl. auch Emil Fischer und H. Blumenthal, B. *40*, 107 (1907); E. Friedmann, B. Ph. P. *11*, 189 (1908); W. Brasch u. E. Friedmann, B. Ph. P. *11*, 376 (1908).

[2]) F. Hahn, B. *44*, 1552 (1911). [3]) R. Willstätter, B. *35*, 1375 (1902).

[4]) H. Leuchs und P. Boll, B. *43*, 2362 (1910).

[5]) F. Ullmann und E. Kopetschni, B. *44*, 426 (1911).

Will man die Säure für einen besonderen Zweck völlig rein haben, so reinigt man sie über das schön krystallisierende Ammoniumsalz. Der Smp. ist dann 235 bis 235,5°.

In alkoholischer Lösung bromiert man Diphenylamin, das so quantitativ als *Tetrabrom-diphenylamin* bestimmt werden kann[1]):

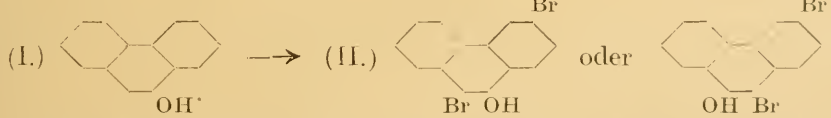
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2.$$

Wertbestimmung von Diphenylamin des Handels[2]).

Man löst das Diphenylamin in Alkohol, fügt zu der Lösung so viel Brom, daß die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist und nach Brom riecht, setzt dann die doppelte Menge Wasser hinzu und kocht unter Rühren so lange, bis die Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft und Alkohol und Brom verdampft ist. Der Niederschlag wird im Goochtiegel abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und bei 98—100° getrocknet. Schmelzpunkt des Tetrabrom-diphenylamins nach Dreger: 102°, nach Gnehm: 182°.

Aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, wie z. B. Nitrobenzol, o- und p-Nitrotoluol usw. dienen **als indifferente Lösungs- bzw. Suspensionsmittel** bei der Bromierung von Indigo. Man gelangt so in äußerst glatter Weise und in quantitativer Ausbeute zu Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos[3]), die infolge ihrer tinktoriellen Eigenschaften äußerst wertvolle Farbstoffe vorstellen[4]). Ebenfalls in Nitrobenzol werden Mono- und Dichlorderivate des Indigos bromiert[5]) (vgl. auch unter Chlorieren, S. 805).

Die Bromierung von 9-Oxy-phenanthren (I) zu *3-Brom-9,10-brom-oxy-phenanthren* (II) erfolgt am glattesten in **Schwefelkohlenstofflösung.** Bei Anwendung von **Tetrachlorkohlenstoff** als Lösungsmittel erhält man ein weit weniger reines Reaktionsprodukt.



Darstellung von 3-Brom-9,10-brom-oxy-phenanthren aus 9-Oxy-phenanthren[6]). Man löst 5 g 9-Oxy-phenanthren in 500 ccm Schwefelkohlenstoff, versetzt die Lösung allmählich mit 4,13 g Brom (2 Atome) und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufhört (3—4 Stunden). Die erkaltete Lösung schüttelt man zur Entfernung von etwas unverbrauchtem Brom mit schwefliger Säure und engt sie auf 100 ccm ein. Beim Erkalten scheiden sich dann ca. 5 g des Dibromproduktes ab.

Das Phenanthren selbst löst man zur Überführung in Dibrom-phenanthren am besten in Eisessig[7]).

Bromoform hat sich als Lösungsmittel für die Darstellung von α-Brom-p-(und m-)toluylsäure aus p- (bzw. m-)Toluylsäure bewährt, wenn man zu

---

[1]) W. Dreger, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. *4*, 123 (1909); Ch. Z. *33*, Rep. 210 (1909) u. C. *1909*. I. 1507. — Vgl. auch: A. W. Hofmann, A. *132*. 166 (1864); R. Gnehm, B. *8*. 925 (1875). [2]) Dreger, l. c.

[3]) Gesellsch. f. chem. Industrie i. Basel, D. R. P. 193138; C. *1908*. I. 1014. — Vgl. auch: Dieselbe, D. R. P. 209078; Ch. Z. *33*. R. 300 (1909). Ferner: Dieselbe, V. St. Americ. Pat. 856776 u. 856687; Ch. Z. *31*. Rep. 347 (1907). — Siehe ferner: Badische Anilin- u. Sodafabrik, Franz. Pat. 409618 und: Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, 1. Zusatz z. Franz. Pat. 392638; Ch. Z. *34*, Rep. 260 (1910).

[4]) Vgl. z. B.: Eug. Grandmougin, B. *42*. 4408 (1909).

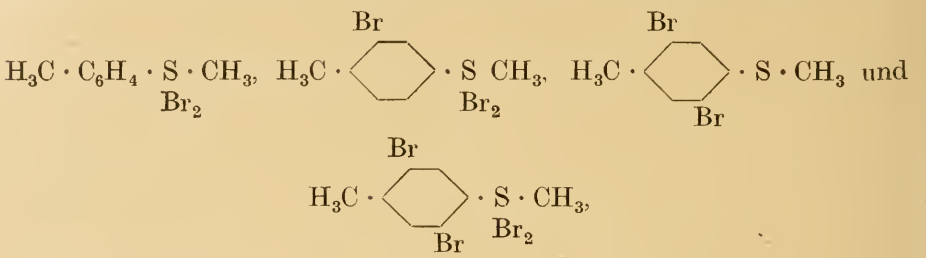
[5]) G. Engi und Ges. f. chem. Industrie i. Basel, V. St. Amer. Pat. 872280 u. 872115; Ch. Z. *32*, Rep. 35 (1908). Vgl. auch: Ges. f. Chem. Industrie, Basel, 6. Zusatz z. Französ. Pat. 375514; Ch. Z. *33*. Rep. 112 (1909).

[6]) Jul. Schmidt und O. Spoun, B. *43*. 1804 (1910).

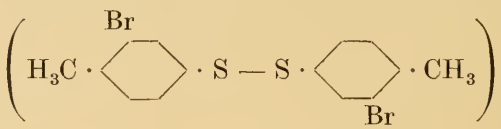
[7]) H. Sandqvist, B. *48*. 1147 (1915).

der heißen Lösung der Säure in Bromoform allmählich die molekulare Menge Brom zutropfen läßt[1]).

In Chlorkohlenstoff gelöst gibt p-Tolyl-methylsulfid($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$) bei Behandlung mit Brom Produkte von der Zusammensetzung:



während es ohne Lösungsmittel mit Brom das Dibrom-disulfid:



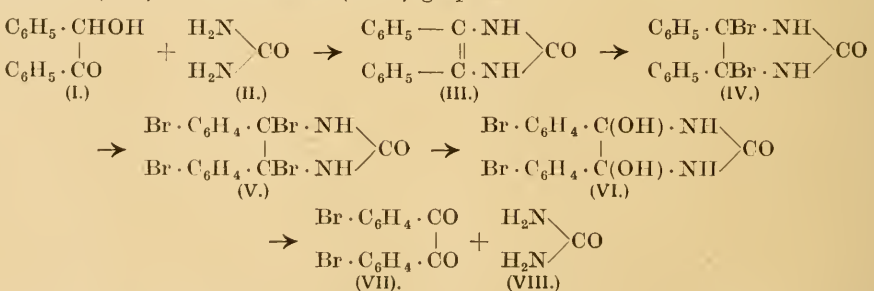
liefert[2]).

Manche Substanzen setzen der direkten Bromierung einen so großen Widerstand entgegen, daß man die gesuchten Bromderivate nur auf Umwegen erhalten kann.

So wird z. B. Benzil in Eisessiglösung durch Brom weder beim Kochen noch bei tagelangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur verändert. Benzoin (I) wird unter den gleichen Bedingungen zu Benzil (II) oxydiert:

$$\text{(I.)}\ C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow \text{(II.)}\ C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Auf Umwegen kann man jedoch trotzdem leicht zum *p,p-Dibrom-benzil* ($Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$) gelangen[3]), wenn man vom Diphenyl-glyoxalon (III) ausgeht, das durch Kondensation von Benzoin (I) mit Harnstoff (II) erhalten wird; hierbei wird zunächst unter Aufhebung der Doppelbindung Brom angelagert (IV), dann werden die beiden Phenylgruppen in p-Stellung substituiert (V), die angelagerten Bromatome unter Verseifung durch Hydroxyl ersetzt (VI) und schließlich das Molekül in p,p-Dibrom-benzil (VII) und Harnstoff (VIII) gespalten:



Darstellung von p,p-Dibrom-benzil[4]). Man kocht eine Lösung von 5 g Diphenylglyoxalon und 20 g Brom in 125 g Eisessig 1 ¼ Stunden am Rückflußkühler, gibt 10 ccm

[1]) J. Salkind, *JR 46*, 508ff.; C. *1914*, II, 1271.

[2]) Th. Zincke und W. Frohneberg, B. *43*, 837 (1910). — Über Entstehung verschiedener Bromierungsprodukte aus gleichen Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. auch H. Biltz, B. *41*, 1754/67 (1908). — A. Michaelis und A. Lachwitz, B. *43*, 2106 (1910). [3]) Siehe H. Biltz, B. *43*, 1815 (1910).

[4]) H. Biltz, B. *41*, 1754 (1908).

Wasser zu, kocht wieder 10 Minuten, saugt nach dem Erkalten ab und krystallisiert aus Benzol um. Ausbeute: 5½ g.

Eine andere Bromierung auf Umwegen stellt die Gewinnung der Bromnaphthylamine dar, die man erhält, wenn man die Naphthylamine in ihre Benzalverbindungen überführt, an diese Brom anlagert und die so erhaltenen Dibromide durch Behandlung mit Pyridin oder siedendem Alkohol in kernsubstituierte Naphthylamine umlagert. In das 1-Naphthylamin lassen sich auf diese Weise 2, in das 2-Naphthylamin 3 Atome Brom einführen[1]).

Auf die Darstellung von bromierten Kohlenwasserstoffen aus Magnesium-alkylhalogeniden sei hier nur hingewiesen[2]).

3. Ersatz der Sulfo- und Nitrosogruppe durch Brom.

Behandelt man wässerige Lösungen oder Suspensionen von Sulfosäuren mit Brom, so wird analog dem Vorgange bei der Behandlung mit Chlor (vgl. oben, S. 806), neben Wasserstoff in sehr vielen Fällen auch die Sulfogruppe durch Brom ersetzt. Aus Phenol-sulfosäure entsteht so z. B. in quantitativer Ausbeute 2,4,6-Tribrom-phenol[3]).

Ein Ersatz der Nitrosogruppe neben Wasserstoffsubstitution findet z. B. statt, wenn man 4-Nitroso-phenol in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit überschüssigem Brom behandelt; es entsteht als Hauptprodukt wiederum 2,4,6-Tribrom-phenol[4]).

II. Bromierung mit gelöstem Brom.

In den meisten Fällen löst man nicht nur die organische Substanz in einer gegen Brom indifferenten Flüssigkeit, sondern auch das Halogen. Die Reaktion wird auf diese Weise noch weiter gemildert und der Verdünnung entsprechend verlangsamt. Als Verdünnungsmittel für Brom dienen hauptsächlich: Wasser, wäßrige Bromkaliumlösung, konzentrierte Schwefelsäure, Methylalkohol, Eisessig, Chloroform, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 6) und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Wahl des Lösungsmittels kann von größtem Einfluß sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf die entstehenden Produkte sein. So vollzieht sich die Aufnahme von Brom durch Benzaldehyd in Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff ungefähr tausendmal so schnell, wie in solchen von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff[5]). Die Reaktionen, die sich dabei abspielen, führen zur Bildung von *Brombenzyl-benzoat*:

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CHO + Br_2 = \underset{\text{Benzoylbromid}}{C_6H_5 \cdot COBr} + HBr$$

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot COBr + C_6H_5 \cdot CHO = \underset{\text{Brombenzyl-benzoat}}{C_6H_5 \cdot COO \cdot CHBr \cdot C_6H_5}.$$

Nach Bruner und Vorbrodt[6]) wird bei der Bromierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Seitenkette die Verteilung der Reaktionsgeschwindig-

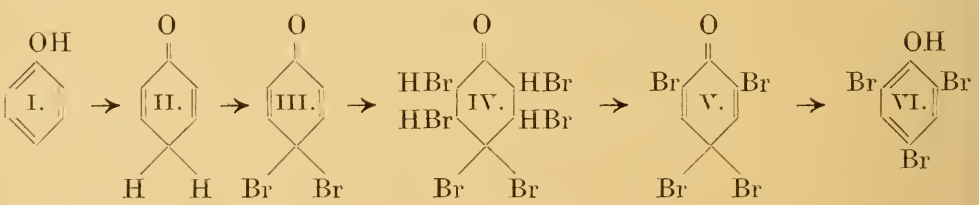
[1]) H. Franzen und E. Aaslund, J. pr. [2], *95*, 160 (1917); C. *1917*, II, 617.
[2]) Vgl. z. B.: R. L. Datta und H. K. Mitter, Am. Soc. *41*, 287; C. *1919*, III, 518.
[3]) R. L. Datta und J. Ch. Bhomnik, Am. Soc. *43*, 303; C. *1921*, I, 993.
[4]) H. van Erp, Rec. *30*, 270; C. *1912*, I, 130.
[5]) W. Herz und H. Dick, B. *41*, 2645 (1908).
[6]) L. Bruner und J. Vorbrodt, Ch. Z. *33*, 557 (1909).

keit auf Seitenketten- und Kernsubstitution individuell beeinflußt, indem im allgemeinen *die ionisierenden Lösungsmittel die Kernsubstitution befördern.* Je schwächer ionisierende Lösungsmittel angewendet werden, desto mehr steigt die Seitenkettensubstitution.

Die Arbeitsweise mit gelöstem Brom wird im folgenden nur an dem Beispiel der Substitution von Wasserstoff durch Brom erläutert. Bezüglich der Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen nach dieser Methodik siehe II. Bd., S. 763 ff u. 817—818. Besonders wichtig sind diese Anlagerungsreaktionen für den Nachweis und die Bestimmung von Doppelbindungen[1]).

1. Bromierung mit Brom in wäßrigen Lösungen.

1. Bromwasser gibt mit Phenol noch in einer Verdünnung von einem Teil Phenol in 43700 Teilen Wasser eine sehr deutliche Trübung von gelblich-weißem *2, 4, 6-Tribrom-phenol*[2]), während das Phenol in organischen Lösungsmitteln (Eisessig, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff usw.), ebenso wie viele einfache aromatische Substanzen bei der Bromierung durch Substitution direkt in ein Dibromderivat übergeführt wird. Dies abweichende Verhalten in wässeriger Lösung kann man dadurch erklären, daß man annimmt, daß das Phenol (I.) unter gewissen Bedingungen in die chinoide Form (II.) überzugehen vermag, in der dann die beiden chinoiden Wasserstoffatome durch Brom ersetzt (III.) und an der Doppelbindung Brom addiert würde; das so entstandene Produkt (IV.) ginge dann unter Abspaltung von Bromwasserstoff zunächst in Tribrom-phenolbromid (V.) und durch Reaktion mit überschüssigem Phenol weiter in Tribrom-phenol (VI.) über:



Für die Annahme, daß zuerst Tribrom-phenolbromid und danach Tribrom-phenol gebildet wird, spricht die Tatsache, daß bei allmählichem Zusatz von Brom zu wässeriger Phenollösung erst ein *gelber* Niederschlag entsteht, der durch Reaktion mit dem überschüssigen Phenol *weiß* wird, und daß das Tribrom-phenolbromid gelb, das Tribrom-phenol aber weiß ist[3]) (vgl. S. 35).

Auch bei der erschöpfenden Bromierung vieler aromatischer Oxysäuren entsteht Tribromphenol-brom[4]). Darauf gründet sich eine **titrimetrische Bestimmung von Salicylsäure** (s. auch unter Brom in statu nascendi, S. 857).

---

[1]) Siehe darüber Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2. Aufl. (1909), S. 936 u. 950. [2]) H. Landolt, B. *4*, 770 (1871).

[3]) J. G. Diuwiddie und J. H. Kastle, Am. *46*, 502; C. *1912*. I. 333. — Vgl. aber auch R. Benedikt, B. *12*, 1005 (1879); derselbe, A. *199*. 127 (1879); Rumpf, H. *16*. 220 (1892).

[4]) Benedikt, l. c.

Auch Resorcin läßt sich mit Hilfe von Bromwasser quantitativ bestimmen[1]).

2. Ferner hat Bromwasser zur Bromierung von Saligenin (o-Oxybenzylalkohol) Anwendung gefunden.

Darstellung von Monobrom-saligenin[2]):

Saligenin Brom-saligenin

Man löst 10 g Saligenin (1 Mol.) in $^1/_2$ l Wasser und läßt unter Wasserkühlung eine Auflösung von 13 g Brom (1 Mol.) in etwa 2 l Wasser dazufließen. Es fallen geringe Mengen Dibrom-saligenin aus, die abfiltriert werden. Durch Ausäthern gewinnt man dann das Monobromderivat.

Da das Verhältnis der entstehenden Bromierungsprodukte unter gegebenen Bedingungen konstant ist, der Bromtiter des Saligenins also gleich bleibt, so kann man hierauf auch eine quantitative Bestimmung des Saligenins gründen[3]).

Inden (C_9H_8) gibt mit Bromwasser, dem man zweckmäßig etwas Kieselgur beimischt, 2 Brom-1-oxy-hydrinden (C_9H_9OBr)[4]).

3. Um die Löslichkeit von Brom in Wasser zu erhöhen, setzt man Bromkalium hinzu[5]). Man kann dann mit konzentrierterem Bromwasser arbeiten.

4. Zu bemerken ist, daß Bromwasser beim Stehen — namentlich im Sonnenlicht — rasch sauer wird infolge der Bildung von Bromwasserstoff und unterbromiger Säure:

$$Br_2 + H_2O = HBr + HBrO.$$

Bei der Einwirkung von Bromwasser auf Äthylenderivate, z. B. Malein-, Fumar-, Mesacon-, Itacon-, Acryl-, Crotonsäure findet daher teilweise Addition der Elemente der unterbromigen Säure an Stelle von Brom statt[6]). Durch Zusatz von Bromkalium (z. B. 10 g auf 25 ccm Flüssigkeit) kann man die Hydrolyse des Broms stark zurückdrängen.

2. Bromierung mit Brom in alkoholischen Lösungen.

Äthylalkohol ist wegen seiner leichten Angreifbarkeit durch Brom als Lösungsmittel für dieses wenig geeignet und nur mit großer Vorsicht zu benutzen.

Mehr zu emfehlen ist Methylalkohol[7]).

Auf Grund dieser verschiedenen Widerstandsfähigkeit von Methyl-

---

[1]) C. M. Pence. J. of. J. *3*, 820; C. *1912*. I. 1149.

[2]) K. Auwers und G. Büttner. A. *302*, 138 (1898).

[3]) R. Wieland. B. *47*. 2093 (1914).

[4]) J. Read und E. Hurst. Soc. *121*. 2550; C. *1923*. II. 524.

[5]) Eug. Bamberger, B. *27*. 1275 (1894); E. Kronfeld. B. *17*, 716 (1884). — Engl. Pat. 12312; Ch. Z. *35*. Ref. 168 (1911).

[6]) Vgl. E. Biilmann, Rec. *36*. 313 (1917); C. *1918*. I. 1148.

[7]) C. A. Lobry de Bruyn, B. *26*, 271 (1893); vgl. auch J. W. Brühl. B. *36*. 1730 (1903). — Über die Reaktionsgeschwindigkeit der niedrigen, gesättigten Alkohole mit Brom vgl.: St. Bugarszky, Z. ph. C. *71*. 705; C. *1910*, I, 1667 und E. Rona, Z. ph. C. *82*. 225; C. *1913*, I. 1268.

und Aethylalkohol gegen Brom läßt sich der letztere im ersteren noch bis 1% feststellen[1]).

Bezüglich der Einwirkung von Brom auf Eiweißkörper in alkoholischer und ätherischer Lösung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen[2]).

3. Bromierung mit Brom in eisessigsaurer Lösung.

Eine Lösung von Brom in Eisessig dient unter anderem zur Überführung von Fluorescein in *Eosin* (Tetrabrom-fluorescein[3])):

Fluorescein (Resorcin-phthalein) Eosin (Tetrabrom-resorcin-phthalein)

Ferner eignet sich Eisessig als Lösungsmittel bei der Überführung von m-Oxy-benzoesäure in 4-Brom-m-oxybenzoesäure[4]), sowie vor allem für die Bromierung aromatischer Amine. Bei diesen entstehen in der Regel, wenn sie in m-Stellung substituiert sind, Tribrom-derivate, während die o- und p-substituierten, außer wenn sie leicht durch Brom ersetzbare „negative" Gruppen (wie COOH und SO_3H) enthalten, im allgemeinen Dibromderivate geben[5]):

$$R_{(3)} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot C_6H(NH_2)Br_3$$
$$R_{(2,4)} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot C_6H_2(NH_2)Br_2.$$

Außerdem dient Eisessig als Lösungsmittel für die Darstellung von Brom-hydrochinonen aus Hydrochinon[6]), von 3,6-Dibrom-1,2-kresol-5-methylsulfid-perbromid aus dem 1,2-Kresol-5-methylsulfid[7]), sowie von 5-Brom-1,4-kresol-3-sulfosäure aus der entsprechenden Kresol-sulfosäure[8]).

4. Bromierung mit Brom in Mineralsäuren.

Besonderen Vorteil bietet die Bromierung in schwefelsaurer Lösung beim Anthrachinon, insofern, als man durch Abänderung von Mengenverhältnis und Temperatur einerseits Heptabrom-anthrachinon ($C_{14}HO_2Br_7$), andererseits Perbrombenzoyl-benzoesäure ($C_6Br_5 \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot COOH$) erhalten kann[9]).

p-Dibrom-benzol kann man aus Benzol mit Hilfe von Brom und konz. Salpetersäure erhalten[10]).

2,4-Dibrom-phenol erhält man sehr bequem, wenn man Phenol in Bromwasserstoffsäure suspendiert und unter Kühlung eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure zugibt[11]).

[1]) Denigès, Ch. Z. *34*, 940 (1910).

[2]) Siehe z. B.: A. Krzemecki, Ch. Z. *35*, 1398 (1911) und Anz. Akad. Wiss. Krakau, Reihe A *1911*, 470; C. *1912*, I, 2034. — Toulouse (Brochard), Bull. gén. de Thérap. *159*, 699 (1910); Ch. Z. *34*, Rep. 381 (1910).

[3]) A. Baeyer, A. *183*, 38 (1876); vgl. Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 8. Aufl., 1908, S. 74. [4]) P. H. Beyer, Rec. [4] *40*, II, 621; C. *1922*, III, 1187.

[5]) W. Fuchs, M. *36*. 113; C. *1915*, I, 1305. [6]) E. Sarauw, A. *209*, 107 (1881).

[7]) Th. Zincke und R. Brune, B. *44*, 185 (1911).

[8]) Th. Zincke und J. Kempf, B. *44*, 417 (1911).

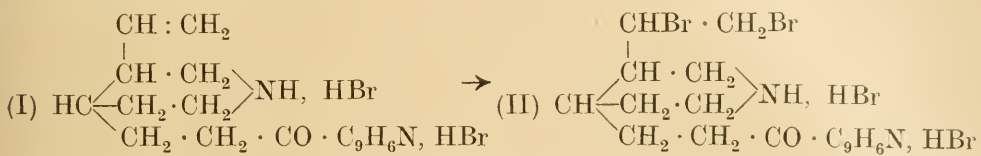
[9]) A. Eckert und K. Steiner, B. *47*, 2628 (1914); C. *1914*, II, 1154.

[10]) R. L. Datta und N. R. Chatterjee, Am. Soc. *38*, 2545; C. *1917*, I, 1071.

[11]) F. G. Pope und A. S. Wood, Soc. *101*, 1823; C. *1913*, I, 101.

Auch zur Anlagerung von Brom an Pflanzenalkaloide hat sich Bromwasserstoffsäure als Lösungsmittel bewährt.

Darstellung von Cinchotoxin-dibromid (II)[1]. Man löst 1 Mol. Cinchotoxin (I) in der für die Bildung des zweifachsauren Salzes nötigen Menge 24%iger Bromwasserstoffsäure, läßt langsam unter gutem Schütteln und Eiskühlung eine Lösung von 1 Mol. Brom in der dreifachen Gewichtsmenge der gleichen Säure zutropfen, schüttelt bis zum Verschwinden der gelbbraunen, harzigen Klumpen von Perbromid aus der weißen Krystallmasse auf der Maschine (etwa 10 Stunden), kühlt mit Eis-Kochsalz-Mischung, saugt scharf ab, trocknet auf Ton und entfernt evtl. noch zurückgebliebene Klümpchen Perbromid mechanisch. Man erhält so aus 30 g Cinchotoxin 58 g rohes Bromierungsprodukt, das aus zwei stereoisomeren bromwasserstoffsauren Dibromiden besteht, die sich durch Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge 5%iger Bromwasserstoffsäure trennen lassen.



Dibrom-isatin erhält man durch Bromierung von Isatin oder Monobrom-isatin bequemer, reiner und billiger in Schwefelsäurelösung als in Eisessiglösung. Da sich der entstehende Bromwasserstoff unter dem Einfluß der Schwefelsäure in aktives Brom verwandelt, kommt man mit weniger als der berechneten Menge Brom aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ[2].

5. Bromierung mit Brom in halogenhaltigen organischen Lösungsmitteln.

Beim Arbeiten mit Lösungen von Brom in Chloroform ist darauf zu achten, daß dieses alkoholfrei ist[3]. Chloroform mischt sich in jedem Verhältnis mit Brom[4]. Es bewährt sich als Lösungsmittel für Brom z. B. bei der Bromierung von p-Oxy-benzaldehyd[5].

In manchen Fällen ist Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel vorzuziehen[6] (siehe auch S. 849); es fand z. B. Verwendung bei der Bromierung von Cyclohexanon $CO<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>CH_2$ und seinen Homologen, wobei sehr unbeständige Bromderivate entstehen[7].

6. Bromierung mit Brom in sonstigen Lösungsmitteln.

Beim Bromieren von Indigo bewährte sich Chlorsulfonsäure als Lösungsmittel[8]; dabei kann man bis zu penta- und hexahalogenierten Indigos gelangen[9].

[1]) G. Rohde und St. Meißner, B. *47*, 1507 (1914).

[2]) Kalle u. Co., Franz. Pat. 414820; Ch. Z. *34*, Ref. 503 (1910).

[3]) Vgl. M. Freund und E. Asbrand, A. *285*, 166 (1895).

[4]) Über die Löslichkeit organischer Substanzen in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen siehe z. B. W. Herz und W. Rathmann, Z. El. *19*, 887 (1913).

[5]) C. Paal, B. *28*, 2409 (1895).

[6]) Vgl. z. B. P. C. Ilhiney, Am. Soc. *21*, 1087 (1899).

[7]) F. Bodroux und F. Taboury, C. r. *154*, 1509; *156*, 1840; C. *1912*, II, 256; *1913*, II, 500.

[8]) Kalle u. Co., Engl. Pat. 15088; Ch. Z. *33*, Rep. 452 (1909); Engl. Pat. 13789; Ch. Z. *33*, Ref. 444 (1909).

[9]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. M., D. R. P. 231407; Ch. Z. *35*, Ref. 220 (1911).

In einigen Fällen ist es vorteilhaft, Substanz und Brom in verschiedenen Lösungsmitteln zu lösen. Z. B. löst man bei der Darstellung von Monobromhydrochinon das Hydrochinon in Äther-Chloroform (3 : 1) und das Brom in Chloroform[1]). Strychnin wird in Äther suspendiert und durch Zusatz von überschüssiger Schwefelkohlenstoff-Bromlösung bromiert[2]). 3,5-Dibrom-4-oxybenzoesäure wird erhalten, wenn man p-Oxybenzoesäure (55,2 g) in 75%iger Schwefelsäure (1600 g) suspendiert und eine Mischung von Brom und Eisessig (je 128 g) bei 0° einträgt[3]).

Hervorzuheben ist noch die besondere Eignung von Pyridin als Lösungsmittel für die Bromierung besonders empfindlicher Substanzen. Dasselbe scheint eine lockere Additionsverbindung mit Brom einzugehen (C_5H_5N, Br_2), wenn man Brom in Pyridin auflöst. Hierbei werden ziemlich beträchtliche Wärmemengen frei, so daß bei der anschließenden Bromierung geringere Wärmeentwicklung stattfindet[4]) und demgemäß die Halogenierung in denkbar mildester Weise verläuft.

Nach Croß und Cohen[5]) kann mit Hilfe dieser Brom-Additionsverbindungen der Pyridinbasen (Pyridin, Chinolin, Isochinolin) Halogen in Benzolkerne eingeführt werden. Setzt man z. B. zu einem Gemisch von 50 g Benzol und 120 g Brom einige Tropfen Pyridin, so bilden sich unter lebhafter Reaktion 60 g rohes Brom-benzol; aus 25 g Naphthalin, gelöst in 100 ccm Chloroform, und 36 g Brom entstehen in Gegenwart von wenig Pyridin bei 24stündigem Stehenlassen der Mischung in der Kälte 35 g α-Bromnaphthalin.

Über Bromierungen mit organischen Bromverbindungen siehe im übrigen auch S. 870.

III. Bromierung mit Brom in statu nascendi.

(Vgl. S. 35, 572 u. 573.)

1. Ähnlich wie bei der analogen Chlorierungsmethode mit nascierendem Chlor (vgl. oben S. 809) setzt man Brom erst im Reaktionsgemisch in Freiheit, indem man die Substanz mit Bromwasserstoffsäure (oder Bromkalium und Schwefelsäure) zusammenbringt und dann ein Oxydationsmittel, meistens eine Lösung von Kalium- oder Natriumbromat, hinzufügt[6]). Das Brom kann nach folgenden Gleichungen genau dosiert werden:

$$\underbrace{HBrO_3}_{\text{entsprechend: 167 Teile } KBrO_3} + \underbrace{5\,HBr}_{\substack{404{,}6 \text{ Teile HBr} \\ \text{oder } 595{,}1 \text{ Teile KBr}}} = \underbrace{6\,Br}_{479{,}5 \text{ Teile Brom}} + 3\,H_2O$$

$$\text{oder: } \underbrace{NaBrO_3}_{150{,}9} + \underbrace{5\,NaBr}_{514{,}6} + \underbrace{6\,H_2SO_4}_{588{,}5} = \underbrace{6\,Br}_{479{,}5} + 6\,NaHSO_4 + 3\,H_2O.$$

Nach dieser Methode kann z. B. Sulfanilsäure (p-Amino-benzol-sulfosäure) mit Vorteil bromiert werden.

---

[1]) E. Sarauw, A. *209*, 111 (1881).

[2]) J. Buraczewski und T. Nowosielski, Akad. Wiss. Krakau; Ch. Z. *1910*, 869.

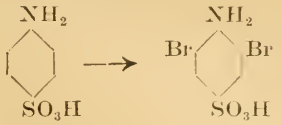
[3]) F. G. Pope und A. S. Wood, Soc. *101*, 1823; C. *1913*, I, 101.

[4]) G. Grüttner, B. *51*, 1299 (1918).

[5]) W. E. Cross u. J. B. Cohen, Proc. *24*, 15 (1908); C. *1908*, II, 153. — Vgl.: J. B. Cohen u. W. E. Cross, Proc. *23*, 148 (1907); C. *1907*, II, 1061.

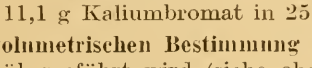
[6]) Siehe z. B. W. Vaubel, J. pr. [2] *48*, 75 (1893); vgl. Société anonyme des Matières colorantes . . . ., D. R. P. 26642; Frdl. I, 546.

Darstellung von 2,6-Dibrom-sulfanilsäure[1]:



Man löst 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heißem Wasser, mischt 37,6 g einer 43%igen destillierten Bromwasserstoffsäure (= 16 g HBr) hinzu und läßt unter Umrühren eine Lösung von 11,1 g Kaliumbromat in 250 ccm Wasser hinzutropfen.

Zur **volumetrischen Bestimmung von Salicylsäure**, die durch Brom in *Tribrom-phenol-brom* übergeführt wird (siehe oben S. 852):



dient nach Freyer[2]) ebenfalls am besten eine wäßrige Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid (1,7 g $KBrO_3$ + 6 g KBr im Liter). Die Mischung der beiden Bromsalze wird mit Salzsäure angesäuert und dann mit der Salicylsäurelösung versetzt.

Auch Bogert und Hand[3]) verwandten mit bestem Erfolg bei der **Bromierung von Anthranilsäure** (o-Amino-benzoesäure) und von deren Nitril eine wäßrige Lösung von KBr und $KBrO_3$, indem sie daraus durch Ansäuern mit Salzsäure nascierendes Brom erzeugten. Die Bromid-bromatlösung war so eingestellt, daß aus 1 ccm beim Ansäuern 0,0800 g Brom in Freiheit gesetzt wurden:

$$5\,KBr + KBrO_3 + 6\,HCl = 3\,Br_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

Auch die „Jodzahl" der Fette bestimmt man nach Winkler am einfachsten mit Hilfe von Kaliumbromat-Bromid-Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure und Titration des überschüssigen Broms, bzw. des durch dieses aus Jodkalium frei gemachten Jods, mit Thiosulfat[4]) (vgl. S. 889).

Ganz ähnlich lassen sich auch Phenol[5]) und Tyrosin ($OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$)[6]) bestimmen.

2. Ein zweites Verfahren, Brom im Entstehungszustande auf organische Substanzen einwirken zu lassen, besteht darin, daß man unterbromige Säure mit Bromwasserstoff zur Reaktion bringt:

$$HBrO + HBr = 2\,Br + H_2O.$$

Man verfährt entweder so, daß man das Brom in kalter Alkalilauge löst und nun diese alkalische Lösung von Alkali-bromid und Alkali-hypobromit zu der mit Salzsäure, Essigsäure od. dgl. angesäuerten Lösung der Substanz fügt[7]), oder man bringt die alkalische Hypobromitlösung zunächst mit der Substanz zusammen und macht nun durch Ansäuern das Brom allmählich frei[8]).

---

[1]) O. Heinichen, A. *253*, 269 (1889).

[2]) F. Freyer, Ch. Z. *20*, 820 (1896); vgl. Th. v. Fellenberg, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, *1*, 140 (1910).

[3]) M. F. Bogert und W. F. Hand, Am. Soc. *25*, 935; C. *1903*, II, 1195.

[4]) St. Weiser und H. G. Donath, Z. N. G. *28*, 65 (1914); C. *1914*, II, 849. — W. Arnold, ebenda *31*, 382 (1916); C. *1916*, II, 431. — L. W. Winkler, ebenda *32*, 358 (1916); C. *1916*, II, 1192. — Vgl. auch: D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., Berlin (Jul. Springer) *1918*, S. 567.

[5]) L. V. Redman und E. O. Rhodes, J. of J. *4*, 655; C. *1913*, I, 847. — L. V. Redman, A. J. Weith und E. P. Brock, J. of J., *5*, 389 u. 831; *6*, 205; C. *1913*, II, 87 u. 1825; *1914*, I, 1526; Z. ang. *1913*, Ref. 619.

[6]) R. H. A. Plimmer und E. C. Eaves, Biochem. Journ. *7*, 297; C. *1914*, I, 575.

[7]) O. Heinichen, A. *253*, 269 (1889).

[8]) A. Prager, B. *18*, 2159 (1885); E. E. Slosson, B. *28*, 3266 (1895).

Darstellung von 1-(α-)-Brom-naphthalin[1]). Man löst Brom in der berechneten Menge kalter, verdünnter Natronlauge, setzt zu der Lösung das feingepulverte Naphthalin hinzu und läßt nun unter kräftigem Rühren durch eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Röhre verdünnte Salzsäure fließen. Das ölige Brom-naphthalin hebt man ab, wäscht es mit Wasser, dann mit Sodalösung, und erhitzt es nach dem Trocknen so lange in einem emaillierten Gefäß auf 200°, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Dann reinigt man das Rohprodukt durch Destillation. Ausbeute 70—80%.

3. Nach einer dritten Methode, Brom in statu nascendi zu erzeugen, geht man vom Schwefelbromür (S_2Br_2) aus: siehe unten, S. 867.

4. Auch Bromwasserstoff und konzentrierte Schwefelsäure erzeugen Brom in statu nascendi, indem die starke Schwefelsäure selbst bei niedriger Temperatur den Bromwasserstoff oxydiert.

Darstellung von Dibrom-indigo[2]). Man rührt bei einer Temperatur von — 5° bis 10° 100 Teile feingepulverten Indigo in 3000 Teile Schwefelsäure von 66° Bé ein, setzt bei gleicher Temperatur 300 Teile Bromnatrium allmählich hinzu und läßt die Temperatur im Laufe von 10 Stunden langsam und unter Rühren auf 10—15° steigen. Dann trägt man das Reaktionsgemisch in Wasser ein, filtriert den Dibrom-indigo ab, wäscht und trocknet.

5. Als ein infolge leichter Dosierbarkeit und vollständiger Flüchtigkeit recht angenehmes Oxydationsmittel kommt die Salpetersäure in Frage.

Darstellung von Bromanil[3]). Man versetzt in einem Kolben mit Rückflußkühler 3 g Phenol mit 74 ccm konz. Bromwasserstoffsäure (d = 1,38), fügt unter Kühlung 25 ccm konz. Salpetersäure hinzu, erhitzt nach dem Aufhören der zunächst freiwillig einsetzenden Reaktion längere Zeit, vertreibt nach Entfernen des Rückflußkühlers das überschüssige Brom, läßt erkalten, filtriert das ausgeschiedene, orangefarbene Produkt ab und wäscht es mit Wasser und Alkohol. Ausbeute: 4,3 g = 36,5% der Theorie. Vgl. unter „Chinone", S. 534 dieses Bandes.

Durch Einwirkung eines Gemisches von konz. Bromwasserstoff- und Salpetersäure auf Benzol erhält man Brombenzol[4]).

6. Endlich sei als sechstes Verfahren, mit nascierendem Brom zu arbeiten, die elektrolytische Methode der Bromoform-Darstellung erwähnt. Das wirksame Agens ist hierbei allerdings wohl, wie bei der analogen Chloroform- und Jodoform-Darstellung, unterbromigsaures Alkali (vgl. S. 828 u. S. 892).

Elektrolytische Darstellung von Bromoform aus Aceton[5]). Man füllt in einen Glasbecher von ca. 170 ccm Inhalt 140 ccm einer 25%igen Bromkaliumlösung, die 0,2% Kaliumchromat enthält, ferner 20 ccm Aceton und 20 g festes Bromkalium. Anode: Platinblech von 30 qcm einseitig wirksamer Oberfläche, das sich zylindrisch an die Wandung des Glasbechers anlegt. Kathode: Platinspirale in der Mitte des Bechers. Strommenge: 2 Amp. × 7 Stunden. Während der Elektrolyse wird Kohlendioxyd eingeleitet und das Gefäß außen mit fließendem Wasser gekühlt. Temperatur: 15—17°. Es scheiden sich 14,5 ccm eines tiefbraunen Öls ab, das von dem übrigen Elektrolyten getrennt und in einem Scheidetrichter nach und nach mit einer acetonhaltigen Sodalösung bis zur Entfärbung geschüttelt wird. Dabei erhält man 7,35 ccm = 20,58 g Bromoform = 90,2% Stromausbeute.

Auf die Möglichkeit der Darstellung von aromatischen Brom-Kohlenwasserstoffen durch Elektrolyse der Additionsverbindungen mit Aluminium-

[1]) V. Merz und W. Weith, B. *15*, 2721 (1882).

[2]) Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., Engl. Pat. 5582; Ch. Z. *33*, Rep. 223 (1909). [3]) R. Kempf und H. Mochrke, B. *47*, 2622 (1914).

[4]) R. L. Datta und N. R. Chatterjee, Am. Soc. *38*, 2545; C. *1917*, I, 1071.

[5]) Erich Müller und R. Loebe, Z. El. *10*, 412 (1904). — Vgl. auch: P. Coughlin, Am. *27*, 63 (1902); C. *1902*, I, 455.

bromid, die beim Einleiten von Bromwasserstoff in die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von reinem Aluminiumbromid entstehen, sei hier nur hingewiesen[1]).

IV. Bromierung mit dampfförmigem Brom.

1. Bei gewöhnlichem Druck.

Manche Bromierungen verlaufen glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck, wenn man Bromdampf auf die zu halogenierende Substanz einwirken läßt.

Um z. B. *α,β-Dibrom-propylalkohol* aus Propylalkohol darzustellen:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2OH,$$

braucht man nur an einem dunklen und kühlen Ort unter einer Glasglocke (Exsiccator) zwei flache Schalen nebeneinander aufzustellen, von denen die eine den Alkohol, die andere flüssiges Brom enthält[2]).

Diese milde Arbeitsmethode ist besonders bei Substanzen zu empfehlen, die leicht Umlagerungen oder Abspaltungen erleiden[3]).

Um größere Mengen Bromdampf zu erzeugen, erhitzt man in einem Paraffinbade od. dgl. einen Fraktionierkolben auf 100—120° und läßt flüssiges Brom aus einem Tropftrichter hineinfließen[4]). (Siedepunkt des Broms bei gewöhnlichem Druck: 63°.)

Eine rasche Verflüchtigung von flüssigem Brom erreicht man auch in der Weise, daß man Luft oder Kohlendioxyd durch das in einer Waschflasche, einem Saugkolben oder einer Woulffschen Flasche befindliche Brom hindurchsaugt. Man erhält so einen mit einem indifferenten Gase verdünnten Bromdampf, dessen Bromkonzentration sich durch Regulierung der Temperatur des Broms, der Stärke des Gasstroms usw. in weiten Grenzen variieren läßt. Das mit Bromdampf beladene Gas kann man zum Bromieren in derselben Weise verwenden wie gasförmiges Chlor (vgl. oben, S. 800).

Die Methode, mit verdünntem Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise zu bromieren, daß Kohlendioxyd durch flüssiges Brom hindurch und dann zu der organischen Substanz geleitet wird, wandte zuerst Kondakow an, der so Amylen bromierte[5]).

Darstellung von Monobrom-aceton[6]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,Br \quad = \quad CH_2Br \cdot CO \cdot CH_3 + HBr.$$

Man leitet Brom mittels eines Luftstromes in eine Woulffsche Flasche, worin sich Aceton (4 Teile) und Marmor in erbsengroßen Stücken (1 Teil) befinden, unter allmählichem Zufließenlassen von Wasser (2½ Teile) so lange ein, bis der Marmor durch die entstehende Bromwasserstoffsäure größtenteils verbraucht ist. Die Reaktion verläuft am glattesten bei 28—31°. Man läßt die Flüssigkeit, eventuell unter erneutem Zusatz von etwas Marmor, stehen, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört

---

[1]) K. Elbs, Z. El. *16*, 136 (1910).

[2]) G. Mündner und B. Tollens, A. *167*, 224 (1873); vgl. Ed. Buchner und A. Papendiek, A. *273*, 232 (1893).

[3]) Siehe z. B. Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 114840 u. 128196; Friedländer, *6*, 320 u. 322. [4]) G. Gustavson, J. pr. [2] *63*, 111 (1901).

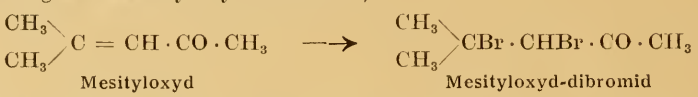
[5]) J. Kondakow, B. *24*, 932 (1891).

[6]) R. Scholl und G. Matthaiopoulos, B. *29*, 1555 (1896).

hat, hebt dann die ölige Schicht ab, salzt die Bromcalcium-Mutterlauge aus und destilliert die vereinigten Flüssigkeiten im Vakuum. Siedepunkt des Monobrom-acetons bei 8 mm Druck: 31,4°. Gleichzeitig entstehen kleine Mengen Dibrom-aceton.

Auch zur Anlagerung von Brom an ungesättigte Körper hat die Methode mit Erfolg Anwendung gefunden:

Darstellung von Mesityloxyd-dibromid [1]:



Mesityloxyd — Mesityloxyd-dibromid

Man leitet einen Strom trockenen, reinen Kohlendioxyds durch eine etwas erwärmte Waschflasche mit Brom und dann in Mesityloxyd, das sich in einem tarierten Kolben befindet, der durch festes Kohlendioxyd und Äther gekühlt wird. Sobald die nötige Gewichtszunahme erreicht ist, destilliert man mit Wasserdampf, wobei aber die Temperatur 70° nicht übersteigen darf. Das farblose Öl wird abgehoben und mit Bromcalcium getrocknet. Ausbeute: 70 g Dibromid aus 30 g Mesityloxyd = ca. 88% der Theorie.

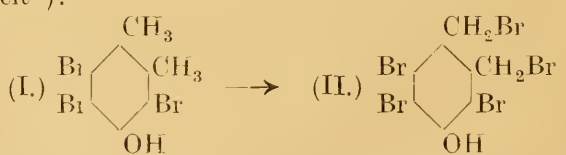
Glutaconsäure, ebenso wie ihr Diäthylester, gibt bei Behandlung mit dampfförmigem Brom ausschließlich trans-α,β-Dibrom-glutarsäure bzw. den entsprechenden Diäthylester in größerer Reinheit, als bei Bromierung in wässeriger oder ameisensaurer Lösung [2].

Auf die Möglichkeit der Verwendung von Bromdampf für Bromierungen zu quantitativen Bestimmungen sei hier nur hingewiesen [3].

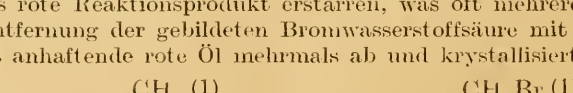
2. Bei erhöhtem Druck.

Da Brom unter gewöhnlichem Druck bereits bei 63° siedet, muß man in geschlossenen Gefäßen arbeiten, wenn man das Halogen dauernd bei einer höheren Temperatur auf organische Substanzen einwirken lassen will. Gewöhnlich arbeitet man dann in der Weise, daß man die Substanz und die nötige Menge Brom — eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels (z. B. von Wasser) — in einem Schießrohr einschmilzt und dieses im Bombenofen auf etwa 130—150° erhitzt.

So wird z. B. Tribrom-o-xylenol in (I.) *Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromid* (II.) umgewandelt [4]:



Darstellung von p-Nitro-o-chlor-benzylbromid (II) [5]: Man erhitzt 1 Mol. p-Nitro-o-chlor-toluol (I) mit 1 Mol. Brom im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang auf 130 bis 135°, läßt das rote Reaktionsprodukt erstarren, was oft mehrere Stunden dauert, wäscht es zur Entfernung der gebildeten Bromwasserstoffsäure mit verdünnter Sodalösung, preßt das anhaftende rote Öl mehrmals ab und krystallisiert aus Alkohol um.



[1]) H. Rupe und S. Keßler, B. *42*, 4716 (1909).
[2]) P. E. Verkade und J. Coops jr., Rec. *39*, 586; C. *1921*, I, 991.
[3]) Vgl. z. B.: A. Seidell, Am. *47*, 508; C. *1912*, II, 755.
[4]) K. Auwers und R. Frhr. v. Erggelet, B. *32*, 3016 (1899).
[5]) F. Tiemann, B. *24*, 699 (1891).

Ferner wird Benzoesäure nach dieser Methode in *m-Brom-benzoesäure*[1]) (I) und von Fettsäuren unter anderen Capronsäure in *α-Brom-capronsäure*[2]) (α-Brom-n-hexansäure) (II) übergeführt[3]):

(I.) (II.) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$.

Bei den höheren Fettsäuren (Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurinsäure) tritt bei dieser Arbeitsweise eine Komplikation ein: es erfolgt zwar auch Bromierung, aber es bildet sich gleichzeitig unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine doppelte Bindung, so daß monobrom-substituierte ungesättigte Säuren resultieren[4]).

Unter Umständen ist beim Bromieren mit Brom unter Druck zur Förderung der Reaktion der Zusatz eines Katalysators von Vorteil. So kann man durch Erhitzen von Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid mit Brom und Eisen auf 100—120° 3.4 Dibrom-phenyl-trimethyl-ammoniumbromid erhalten; bei 70° entsteht unter sonst gleichen Bedingungen die 3-Monobrom-verbindung[5]).

Bei höheren Temperaturen (200° und darüber) läßt sich auch die Nitrogruppe durch Brom ersetzen[6]). Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich in zwei Phasen, entsprechend dem Schema:

$$RH \cdot NO_2 + Br_2 \rightarrow RH \cdot Br + BrNO_2 \rightarrow RBr_2 + HNO_2$$

unter intermediärer Bildung einer sehr aktiven Brom-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung.

Darstellung von Penta- und Hexabrom-benzol[7]): $OH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \rightarrow C_6HBr_5$ und C_6Br_6. Man erhitzt 3 g Pikrinsäure mit 2 ccm Brom unter Zusatz einer Spur Jod 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 220—250° und behandelt das Reaktionsprodukt mit verdünntem Alkali, wobei Hexabrom-benzol als unlöslicher Rückstand vom Smp. 315° verbleibt, während das Pentabrom-benzol vom Smp. 225° durch Ansäuern der alkalischen Lösung gewonnen wird.

Bezüglich der Umwandlung von Säurechloriden in Säurebromide durch Erhitzen mit Brom unter Druck sei auf die Literatur verwiesen[8]). Sehr viel besser gelingt diese Umwandlung oft durch Behandlung des Säurechlorids mit trockenem Bromwasserstoff[9]), den man statt durch das unbequeme und umständliche Verfahren mit Brom und rotem Phosphor neuerdings sehr bequem und glatt aus Tetralin und Brom darstellt[10]) (vgl. auch unten, S. 865).

---

[1]) Vgl. Emil Fischer, Anl. u. Darst. org. Präp., 8. Aufl., 1908 (Vieweg u. Sohn, Braunschweig), S. 9.

[2]) A. Cahours, A. Suppl.-Bd. *2*, 78 (1862—1863).

[3]) Vgl. auch W. H. Perkin und B. F. Duppa, A. *108*, 106 (1858); C. Friedel und V. Machuca, A. *120*, 286 (1861); J. Clark und Rud. Fittig, A. *139*, 199 (1866); W. Markownikoff, A. *153*, 228 (1870); N. Ley und A. Popoff, A. *174*, 63 (1874).

[4]) F. Krafft und A. Beddies, B. *25*, 481 (1892).

[5]) D. Vorländer und E. Siebert, B. *52*, 283 (1919).

[6]) S. N. Dhar, Soc. *117*, 993; C. *1920*, III, 797.

[7]) S. N. Dhar, l. c.

[8]) Siehe z. B.: O. Aschan, B. *45*, 1913 (1912); C. Smith und W. Lewcock, B. *45*, 2358 (1912).

[9]) Privatmitteilung des Herausgebers. — Vgl. auch unten S. 868.

[10]) Siehe J. Boedler, Inaug.-Diss., Berlin 1923, S. 29ff.).

Kapitel 7.

Bromierung mit elementarem Brom unter Zusatz eines Katalysators.

(Vgl. II. Bd., S. 434.)

Die Bromierung mit Brom bei Anwesenheit von Katalysatoren unterscheidet sich von der analogen Arbeitsweise beim Chlorieren (S. 812ff.) prinzipiell in keiner Beziehung.

a) Auch hier kann man sich entweder physikalisch oder chemisch wirkender Katalysatoren bedienen. Von den ersteren übt namentlich das Licht wichtige katalytische Wirkungen aus[1]), die denen bei der Chlorierung (S. 814) entsprechen (vgl. z. B. oben die Darstellung von Dibrom-malonsäure, S. 848).

Die Übereinstimmung in der Lichtwirkung bei Chlorierungen und Bromierungen bezieht sich auch darauf, daß das Licht in Einzelfällen die Reaktion verlangsamt oder ganz hindert. So bleibt z. B. Nitro-zimtsäure, die im zerstreuten Tageslicht glatt 1 Mol. Brom addiert, bei direkter Bestrahlung praktisch unangegriffen[2]).

Ebenso herrscht Übereinstimmung in der Beeinflussung der Photohalogenierung durch Sauerstoff[3]). Diese wurde für die Photobromierung näher geprüft, und es ergab sich, daß Sauerstoff, wohl durch Bildung von Spuren von Ozon[4]), stark fördernd wirkt; namentlich ist die photochemische Nachwirkung, d. h. die Beendigung der Reaktion nach kurzer Belichtung im Dunkeln, an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden[5]).

Das Maximum der Lichtempfindlichkeit von Brom liegt im blauen Teile des Spektrums[6]).

Eine weitere Analogie zwischen Photochlorierung und Photobromierung bietet die Tatsache, daß o-Butyl-toluol bei direkter Belichtung in Abweichung von der Regel auch durch Brom kernsubstituiert wird; das tertiäre p-Butyl-toluol verhält sich dagegen völlig normal, d. h. es wird in der Seitenkette bromiert[7]).

b) Als chemische Katalysatoren kommt eine große Anzahl von Stoffen in Anwendung. Zunächst sind es die gleichen, die auch für die Chlorierung in Frage kommen, also namentlich Eisen und Eisensalze[8]),

---

[1]) Siehe u. a. v. Korczynski, B. *36*, 868 (1902); J. Wislicenus, A. *272*, 55 (1893). — Vgl. auch: E. Valenta, Ch. Z. *35*, 941 (1911). — F. Bodroux und F. Taboury, C. r. *152*, 1252; C. *1911*, II, 23. — T. Swensson, Z. w. P. *20*, 206; C. *1921*, III, 160. — Siehe auch dieses Handbuch: Houben, „Belichten", 2. Bd., S. 999—1001.

[2]) A. Baeyer, B. *13*, 2254 (1880).

[3]) K. Andrich und M. Le Blanc, Z. w. P. *15*, 148 u. 197 (1916); Ch. Z. *40*, Ref. 236 (1916).

[4]) F. M. G. Johnson und D. Mc. Intosh, Am. Soc. *31*, 1146; C. *1910*, I, 324.

[5]) L. Bruner und S. Czarnecki sowie L. Bruner und Z. Lahocinski, Akad. Wiss. Krakau; Ch. Z. *35*, 96 u. 97 (1911).

[6]) J. Plotnikow, Z. ph. C. *79*, 357 u. 641; C. *1912*, I, 1684 u. II, 227. — Vgl. auch K. Andrich und M. Le Blanc, Z. El. *20*, 543; C. *1914*, II, 1431.

[7]) J. Salibil, Akad. Wiss. Krakau; Ch. Z. *35*, 96 (1911).

[8]) V. Meyer und Franz Müller, J. pr. [2] *46*, 171 (1892). — Vgl. S. 861 unter „Bromierung mit Brom bei erhöhtem Druck".

ferner Aluminium und seine Salze[1]), Jod[2]) und Schwefel[3]). Außerdem haben aber auch Antimon-tribromid[4]), Antimon-acetylbromid[5]), Mangan[6]), Aluminium-amalgam[7]), Zinnchlorid[8]) und Diäthyl-oxalat[9]) als Katalysatoren Verwendung gefunden. Auch mit anderen Metallen liegen z. T. erfolgreiche Versuche vor[10]).

(Vgl. auch die 2. Bd., S. 296—297 angegebene Literatur).

Wohl am häufigsten wird metallisches Eisen oder ein Eisensalz als Katalysator gebraucht. Beispielsweise erfolgt die Bromierung von Propylbromid zu *Propylenbromid* mit elementarem Brom bei Gegenwart von Eisendraht außerordentlich glatt.

Darstellung von Propylenbromid[11]): $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \rightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Man erwärmt äquivalente Mengen Propylbromid und Brom zusammen mit Eisendraht in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben gelinde auf dem Wasserbade. Bei 50 bis 60° tritt eine starke Bromwasserstoffentwicklung ein, und nach ½ Stunde ist die Bromierung beendet. Überläßt man das Gemisch mit Eisendraht 14 Tage sich selbst, so geht die Reaktion auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Ausbeute: fast quantitativ.

In der Mehrzahl der Fälle wird bei Verwendung von Katalysatoren zur Bromierung in Lösung gearbeitet.

Darstellung von ω-Monobrom-pinakolin[12]): $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3 \rightarrow C_6H_{11}OBr$. Man löst 1,2 Mol. Pinakolin in 20 Teilen Chloroform, leitet die Bromierung durch Hinzugabe einiger Tropfen der mit Zinnchlorid versetzten Bromlösung (1 Mol. Brom in 3—4 Teilen Chloroform) ein, kühlt nach der Entfärbung auf —15° ab, setzt alsdann die Hauptmenge der Bromlösung zu, wäscht nach dem Entfärben mit schwacher Sodalösung, trocknet mit Natriumsulfat und fraktioniert das Brom-pinakolin im Vakuum (Sdp. bei 15 mm Druck: 77—78°).

Von besonderem Interesse ist auch, daß der Ort des Eintritts des Halogens verschieden ist, je nachdem, ob man mit oder ohne Katalysator arbeitet. So werden z. B. halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe bei weiterer Halogenierung ohne Katalysator zuerst an demselben Kohlenstoffatom substituiert, an dem sich schon ein Halogenatom befindet; nimmt man die weitere Halogenierung dagegen in Gegenwart von Eisen vor, so tritt im Gegensatz zu dieser Regel das Halogen bei weiterer Halogenierung an ein benachbartes Kohlenstoffatom. Bromäthyl geht z. B. in Äthylenbromid über:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br. \end{matrix}$$

---

[1]) M. Konowalow, B. *20*, Ref. 570 (1887). — F. Bodroux und F. Taboury, C. r. *152*, 1252; *153*, 349; *154*, 521 u. 1514; C. *1911*, II, 23 u. 1033; *1912*, I, 1215; *1912*, II, 255.

[2]) A. Baeyer und Seuffert, B. *34*, 40 (1901). — P. Jannasch, B. *10*, 1355 (1877). — J. Schramm, B. *18*, 608 (1885). — Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation, Engl. Pat. 22780; Ch. Z. *35*, Ref. 168 (1911).

[3]) P. Genvresse, Bl. [3], 7, 364; C. *1892*, II, 207.

[4]) L. Bruner und J. Fischler, Z. El. *1914*, 84.

[5]) C. Dreyfus u. Clayton Anilin Co., Engl. Pat. 8438; Ch. Z. *34*, Rep. 531 (1910).

[6]) F. Ducelliez und A. Raymond, Bl. [4], *15*, 737; C. *1915*, I, 1111.

[7]) J. B. Cohen und P. K. Dutt, Soc. *105*, 501; C. *1914*, I, 1643.

[8]) O. Widman und E. Wahlberg, B. *44*, 2066 (1911).

[9]) Chem. Fbk. vorm. Sandoz, Engl. Pat. 2404; Ch. Z. *35*, Ref. 376 (1911).

[10]) G. Schroeter, D. R. P. 330642; C. *1921*, II, 447.

[11]) Victor Meyer und Franz Müller, J. pr. [2] *46*, 171 (1892).

[12]) O. Widman und E. Wahlberg, l. c.

Kronstein[1]) erklärt dieses abweichende Verhalten dadurch, daß das an der Oberfläche des Eisens gebildete Bromeisen als eigentlicher Katalysator zunächst die Abspaltung von Bromwasserstoff bedingt unter intermediärer Bildung einer Methylenbindung, die dann ihrerseits in der üblichen Weise Brom addiert:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \xrightarrow{-HBr} \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{+Br_2} \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$$

Auf diese Weise erklärt sich auch zwanglos der Übergang von Chloräthyl in Äthylenbromid durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen.

Überdies können bei Verwendung verschiedener Katalysatoren auch ganz verschiedene Produkte gebildet werden. o-Nitro-toluol gibt z. B. bei der Bromierung mit Schwefel als Katalysator Dibrom-anthranilsäure, während man aus der gleichen Substanz bei Verwendung vom Eisen als Katalysator in guter Ausbeute ein Gemisch der isomeren Brom-nitro-toluole, in der Hauptsache 4-Brom-2-nitro-toluol erhält[2]).

Kapitel 8.

Bromierung mit bromhaltigen Verbindungen.

Beim Bromieren mit **gebundenem** Brom sind ebenso wie bei dem analogen Chlorierungsverfahren (S. 819ff.) drei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

I. die Anlagerung der bromhaltigen Verbindung an ungesättigte Substanzen (S. 864), sodann

II. die Substitution von Wasserstoff durch Brom (S. 867) und endlich

III. die Substitution von Hydroxyl oder von Sauerstoff durch das Halogen (S. 871).

I. Addition von bromhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper.

(Vgl. II. Bd., S. 768, 778, 818 u. 819.)

Von bromhaltigen Substanzen, die sich an ungesättigte Verbindungen anlagern und diese somit bromieren, kommen fast ausschließlich Bromwasserstoff oder unterbromige Säure in Betracht.

1. Bromwasserstoff. (Vgl. II. Bd., S. 768 u. 818.)

Um an doppelte Bindungen Bromwasserstoff anzulagern, verwendet man diesen meistens in wäßriger[3]) oder eisessigsaurer Lösung[4]), gelegentlich auch in gasförmigem Zustande.

[1]) A. Kronstein, B. *54*, 3 (1921).

[2]) W. Gluud, B. *48*, 432 (1915).

[3]) Siehe z. B. Rud. Fittig und F. Binder, A. *195*, 131 (1879); G. Merling, A. *209*, 9 u. 13 (1881) und A. *264*, 320 (1891).

[4]) R. Anschütz und L. Kinnkutt, B. *11*, 1221 (1878); Wl. Ipatiew und Ogonowsky, B. *36*, 1988 (1903).

1. Darstellung von Bromwasserstoff[1]) (vgl. auch Bd. I, S. 674—675). Einen gleichmäßigen Strom von gasförmigem Bromwasserstoff erhält man durch Zutropfen von Brom zu einer Lösung von Naphthalin in Schwefelkohlenstoff. Weit bequemer und ergiebiger ist jedoch das Verfahren mit Brom und Tetralin:

2. Darstellung von trockenem Bromwasserstoff nach Houben und Boedler[2]). Auf einem etwa 750 ccm fassenden Destillationskolben mit aufwärts gebogenem dreikugeligem, dann knieförmig abwärts gerichteten Abflußrohr ist ein zylindrischer Scheidetrichter mittels angeschmolzener Glasmanschette eingeschliffen. Der Scheidetrichter trägt ein kleines eingeschliffenes Trockenrohr. In den Kolben bringt man etwa 50 g trockenes Tetralin und erhitzt dieses auf einem Baboblech zum schwachen Sieden, so daß die Dämpfe gerade noch die beiden untersten Kugeln des Ansatzrohrs erreichen. Nun läßt man in den Scheidetrichter eingefülltes trockenes Brom langsam zutropfen. Es entwickelt sich ein gleichmäßiger starker Strom trocknen Bromwasserstoffgases, der durch Abstellen der Wärme- und Bromzufuhr unterbrochen wird, ebenso leicht wieder in Gang zu bringen ist. 1 Mol. Tetralin genügt, um 4 Mol. BrH zu entwickeln, z. B. bei Anwendung von 52 g Tetralin können 64 g Brom mit einer Ausbeute von ca. 90% der Theorie zu trockenem Bromwasserstoff verarbeitet werden.

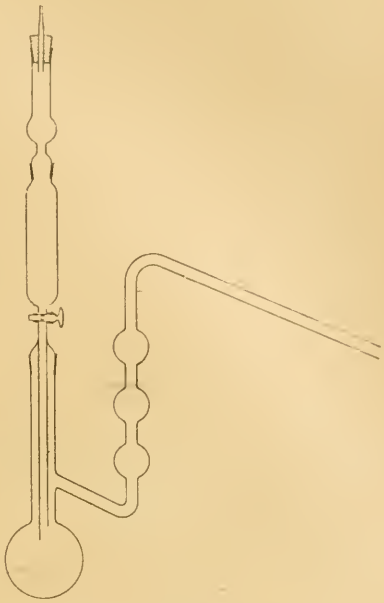


Abb. 30.
Bromwasserstoffentwickler nach Houben und Boedler.

Während bei dem ersten Verfahren das angewandte Brom nur zur Hälfte, beim zweiten zu etwa vier Fünfteln in Bromwasserstoff verwandelt wird, wird es bei der Synthese des letzteren aus den Elementen voll ausgenutzt. Nach dieser Methode wird zweckmäßig in der folgenden Weise gearbeitet.

3. Darstellung von Bromwasserstoff[3]) (vgl. Abb. 31). Das Fläschchen *a* wird durch ein Wasserbad auf 45° gehalten und ist durch Schliffe einerseits mit einem graduierten Tropftrichter (100 ccm), andererseits mit einem aus Jenaer Verbrennungsglas hergestellten Rohr *b*, das eine etwa 5 cm lange Schicht von platiniertem Quarz enthält und an dieser Stelle mit Drahtnetz umwickelt ist, verbunden. An das Rohr *b* ist durch Gummidichtung ein U-Rohr *(c)* mit Perlen, die mit feuchtem roten Phosphor überzogen sind, angeschlossen. Durch das kleine Seitenrohr des Fläschchens leitet man einen ziemlich raschen Wassserstoffstrom ein; nachdem die Luft verdrängt und der Quarz angeheizt ist, läßt man das Brom in die Flasche tropfen, und zwar in solchem Tempo, daß es darin nicht höher als etwa 1 cm über die Mündung des Einleitungsrohres steigt. Bei richtiger Regulierung des Gasstromes geht

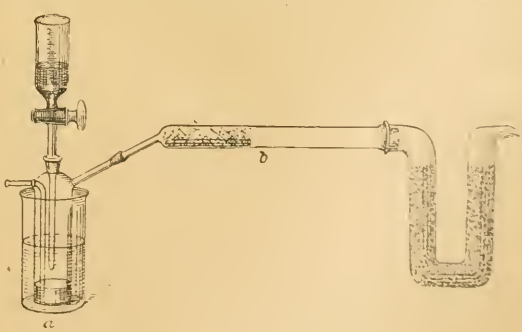


Abb. 31.
Bromwasserstoff-Darstellung nach Claisen u. Eisleb.

[1]) E. Sarauw, A. *209*, 101 (1881).

[2]) Privatmitteilung von J. Houben u. J. Bödler. S. Inaug.-Diss. des letztgenannten Autors, Berlin 1923, S. 29 ff.

[3]) L. Claisen und O. Eisleb, A. *401*, 28 (1913).

die Vereinigung der Elemente quantitativ vor sich, so daß sich die Menge des gebildeten Bromwasserstoffes ohne weiteres aus der des verbrauchten Broms ergibt. Der Apparat leistet stündlich 120 bis 150 g Bromwasserstoff.

Bromwasserstoff lagert sich im allgemeinen leichter an ungesättigte Körper an als Chlorwasserstoff, aber nicht so leicht wie Jodwasserstoff.

Darstellung von β-Brom-hydrozimtsäure:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Man löst Zimtsäure in Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, und erhitzt die Lösung im zugeschmolzenen Rohr kurze Zeit im Wasserbad. Die Brom-hydrozimtsäure krystallisiert aus[1]).

Oder man übergießt fein gepulverte Zimtsäure mit rauchender, bei 0° gesättigter, wäßriger Bromwasserstoffsäure, schüttelt um und läßt in geschlossener Flasche bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 Tage stehen. Dann filtriert man durch Glaswolle und wäscht mit kaltem Wasser aus. Ausbeute: quantitativ[2]).

Die Verwendung von gasförmigem Bromwasserstoff empfiehlt sich besonders für die Darstellung sehr unbeständiger Körper, bei der zur Vermeidung von Zersetzungen starke Kühlung erforderlich ist. Es gelingt auf diese Weise z. B. Mesityloxyd (I) in Bromwasserstoff-mesityloxyd (II) überzuführen, wenn man in das erstere unter Kühlung mit Äther-Kohlendioxydschnee gasförmigen Bromwasserstoff einleitet[3]):

$$(I)\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (II)\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

Über die Anlagerung von Bromwasserstoff an Chinone sei hier nur kurz bemerkt, daß Chinon beim Übergießen mit konz. Bromwasserstoffsäure analog der Reaktion mit Salzsäure sich zunächst unter Bildung von Chinhydron dunkel färbt, dann mit schwach gelbbrauner Farbe in Lösung geht und bald darauf weißes Dibromhydrochinon, $Br_2C_6H_2(OH)_2$, ausscheidet. Das daneben in großen Mengen entstandene Monobrom-hydrochinon läßt sich durch Ausäthern des Filtrats vom Dibrom-hydrochinon und Umkrystallisieren des nach dem Abdunsten des Äthers verbleibenden braunen Rückstandes aus Petroläther in weißen seideglänzenden Blättchen gewinnen[4]). Über die Einzelheiten, besonders den Verlauf der Reaktion vergleiche die im Abschnitt: „Die Chinone", S. 603, angegebene Literatur, sowie auch unter Chlorwasserstoff.

Erwähnt sei noch, daß es in der Kälte mit verflüssigtem Bromwasserstoff möglich ist, auch Additionsprodukte mit gesättigten, bzw. als solche reagierenden Substanzen, wie Äther[5]) Resorcin[6]) und Dimethyl-pyron[7]), darzustellen, wobei wahrscheinlich der Halogenwasserstoff unter Bildung salzartiger Verbindungen von Nebenvalenzen des Sauerstoffes gebunden wird.

2. Unterbromige Säure siehe II. Bd., S. 778 u. 819.

Bemerkenswert ist, daß bei der Behandlung von Fumar- und Maleinsäure mit Bromwasser in völliger Analogie zu der gleichen Reaktion mit

---

[1]) R. Anschütz und L. Kinnkutt, B. *11*, 1221 (1878).
[2]) Rud. Fittig und F. Binder, A. *195*, 131 (1879).
[3]) H. Rupe und S. Keßler, B. *42*, 4715 (1909).
[4]) E. Sarauw, A. *209*, 99 (1881).
[5]) D. Mc. Intosh, Am. Soc. *33*, 71 (1911); C. *1911*, I, 716.
[6]) O. Maaß und D. Mc. Intosh, Am. Soc. *33*, 70 (1911); C. *1911*, I. 647.
[7]) D. Mc. Intosh, Am. Soc. *32*, 542; C. *1910*, I, 1724.

Chlorwasser (s. S. 821) in beiden Fällen unter Anlagerung von unterbromiger Säure die gleiche Monobrom-äpfelsäure entsteht[1]).

Ebenso kann Äthylen durch Bromwasser direkt in Äthylen-bromhydrin übergeführt werden:

$$CH_2 : CH_2 + Br_2 + H_2O = CH_2Br \cdot CH_2OH + HBr.$$

Darstellung von Äthylen-bromhydrin[2]). Man löst 7.2 g Brom in 500 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab, leitet bei dieser Temperatur Äthylen bis zur Entfärbung ein, setzt die gleiche Menge der gleichen Bromlösung zu, sättigt die über dem als Nebenprodukt erhaltenen Äthylenbromid ($C_2H_4Br_2$) stehende wässerige Lösung mit Kochsalz und äthert das Äthylen-bromhydrin aus.

II. Substitution von Wasserstoff oder Halogen durch Brom mittels bromhaltiger Verbindungen.

1. Schwefelbromür (S_2Br_2).

Durch Einwirkung von Schwefelbromür auf organische aromatische Substanzen bei Gegenwart von Salpetersäure werden fast nur **Mono**bromprodukte erhalten, und zwar kernsubstituierte, in einer nahezu quantitativen Ausbeute (85 bis 95%). Nur das Durol scheint sogleich ein Dibromprodukt zu bilden[3]). Die Reaktion beruht auf der Wirkung nascierenden Broms (vgl. auch oben, S. 858).

Ausführung der Reaktion. Man überschichtet 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 mit einer Lösung von etwa 25 g des betreffenden Kohlenwasserstoffs in ca. 100 ccm Benzin, fügt den Bromschwefel unter guter Kühlung innerhalb 2—3 Stunden im Überschuß hinzu, hebt dann die Benzinlösung ab und schüttelt diese zur Entfernung etwa nicht in Reaktion getretenen Broms und der Stickoxyde mit Kalilauge. Darauf dampft man das Benzin ab, treibt das Bromprodukt mit Wasserdampf über und fraktioniert es über Kali.

Nach diesem Verfahren wurde u. a. Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, Pentamethyl-benzol und Naphthalin bromiert; beim Benzol erwies es sich zweckmäßig, statt des Lösungsmittels (Benzin) einfach einen Überschuß von Benzol anzuwenden.

2. Bromwasserstoffsäure und ihr Cuprosalz.

(Siehe S. 577 u. 829, ferner IV. Bd., „Diazogruppe".)

a) Kupferbromür (bezw. Kupferpaste in bromwasserstoffsaurer Lösung der Substanz) dient dazu, die Diazoniumgruppe durch Brom zu ersetzen (*Sandmeyersche Reaktion*)[4]).

Als Beispiel einer solchen Bromierung auf Umwegen sei hier nur der Gang der Darstellung von 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure (VI) aus m-Oxybenzaldehyd (I) kurz beschrieben. Zunächst nitriert man den m-Oxy-benzaldehyd (I) mit Salpetersäure (d = 1,17) zu 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd (II), führt diesen durch Behandlung mit Dimethylsulfat [$(CH_3)_2SO_4$] in alkalischer

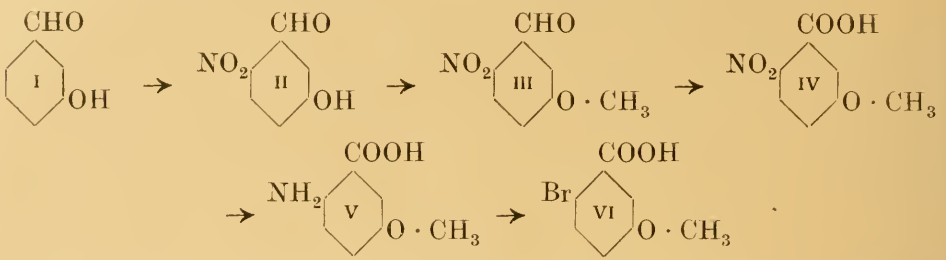
[1]) W. Dueck und M. Leopold, A. *348*, 285 (1906). — L. Bruner und M. Królikowski, Akad. Wiss. Krakau; Ch. Z. *34*, 869 (1910).

[2]) J. Read und M. M. Williams, Soc. *111*, 240; C. *1918*, I. 75.

[3]) A. Edinger und P. Goldberg, B. *33*, 2884 (1900).

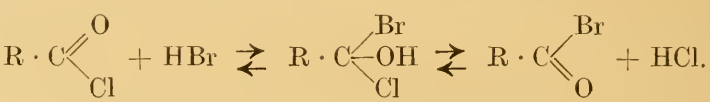
[4]) Traugott Sandmeyer, B. *17*, 2652 (1884); siehe z. B. C. Graebe, A. *276*, 56 (1893); E. Noelting, A. Braun und G. Thesmar, B. *34*, 2253 (1901).

Lösung und anschließender Oxydation über den 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (III) in die 6-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (IV) über, reduziert diese mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung zur 6-Amino-3-methoxy-benzoesäure (V) und verwandelt diese durch Diazotieren und Behandlung mit Kupferbromür (Cu_2Br_2) in die 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure (VI)[1]:



In einzelnen Fällen genügt schon zu dem gleichen Zweck Erwärmen des Diazoniumkörpers mit der etwa zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,49)[2].

b) Außerdem kann Bromwasserstoff dazu dienen, Säurechloride in die entsprechenden Säurebromide überzuführen. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß zunächst Bromwasserstoff addiert und dann Chlorwasserstoff abgespalten wird. Sie ist, wie in dem folgenden Schema durch die Pfeile angedeutet wird, umkehrbar:



Dementsprechend würde sich bei Verwendung äquimolekularer Mengen des Säurechlorids und Bromwasserstoffes ein Gleichgewichtszustand bilden und ein Gemenge von Chlorid und Bromid entstehen. Durch Anwendung eines großen Überschusses von Bromwasserstoff ist es aber möglich, das Gleichgewicht fast völlig im Sinne des oberen Pfeiles, d. h. zugunsten der Entstehung von Säurebromid, zu verschieben[3].

Darstellung von Acetylbromid[3]. Man leitet in 13 g Acetylchlorid (Sdp. 55°), das sich in einem Kugelrohr befindet, unter Kühlung im Verlaufe von 2 Stunden das Dreifache der berechneten Menge gut getrockneten Bromwasserstoffs und fraktioniert das zwischen 78° und 84° übergehende Reaktionsprodukt. Ausbeute: 15 g. Sdp. 84°.

Dem gleichen Zweck: Austausch von Chlor gegen Brom können auch gewisse Brommetalle dienen (siehe den vierten Abschnitt: Jodieren, S. 898).

3. Unterbromige Säure.

Eine wässerige Lösung von freier unterbromiger Säure ist ein ausgezeichnetes Bromierungsmittel, wenn es sich darum handelt, Kernwasserstoff in aromatischen Verbindungen durch Brom zu substituieren[4].

[1]) R. Pschorr, A. *391*, 23 (1912); C. *1912*. II. 1276.
[2]) S. Gabriel, B. *15*, 2295 (1882); S. Gabriel und M. Herzberg, B. *16*, 2036 (1883).
[3]) H. Staudinger und E. Anthes, B. *46*, 1417 (1913).
[4]) O. Stark, B. *43*, 672 (1910).

Bereitung einer wässerigen Lösung von unterbromiger Säure[1]***:***

$$2\,HgO + 4\,Br + H_2O = \begin{matrix} & & Br \\ & Hg\diagdown & \diagup \\ & & O \\ & Hg\diagup & \diagdown \\ & & Br \end{matrix} + 2\,BrOH.$$

Man trägt 102 g Brom und 300 g Quecksilberoxyd abwechselnd in Portionen von 30 g HgO und 10 g Br unter stetem Umschütteln in 1 l Wasser ein, schüttelt nach Zugabe der gesamten Menge noch 10 Minuten kräftig und saugt dann die strohgelbe Lösung, die keine Spur freies Brom enthält, rasch von dem überschüssigen HgO und dem ausgeschiedenen Hg_2OBr_2 (siehe die obige Gleichung) ab.

Mit Hilfe einer so erhaltenen Lösung von unterbromiger Säure gelingt es z. B., Benzol, Toluol, Benzoesäure usw. mit guten Ausbeuten in ihre Monobrom-Substitutionsprodukte überzuführen.

Darstellung von Monobrom-benzol. Man schüttelt 12 g Benzol mit 600 ccm der unterbromigen Säurelösung (siehe oben) 14 Stunden auf der Maschine, läßt das unten schwimmende Öl im Scheidetrichter ab, befreit es von etwas gelöstem Hg_2OBr_2 durch Aufnehmen in Äther und Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung, destilliert den Äther ab und rektifiziert. Ausbeute: 20 g = 83% der Theorie.

4. Nitrosylbromid (NOBr) oder Stickoxyd (NO) und Brom.

Wie bereits erwähnt (vgl. S. 830), kann Nitrosyl-halogen dazu dienen, in aliphatischen Aminokörpern die Aminogruppe durch Halogen zu ersetzen.

Die Arbeitsweise mit Nitrosylbromid ist der bereits beschriebenen (S. 830) mit Nitrosylchlorid ganz analog. Man wendet meist nicht fertiges Nitrosylbromid, sondern Brom und Stickoxyd an. Über die ***Darstellung von Stickoxyd*** siehe S. 830.

Darstellung von d-α-Brom-isocapronsäure (II) aus d-Leucin (I) (α-Amino-isocapronsäure[2]**):**

(I.) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow$ (II.) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot COOH$.

Ausgangsmaterial ist das Formylderivat des d-Leucins. Man kocht 10 g Formyl-d-leucin mit 45 ccm 20%iger Bromwasserstoffsäure 1 Stunde am Rückflußkühler, wobei der Formylrest abgespalten wird. Dann verdampft man die Flüssigkeit bei 15—20 mm Druck bis zur Trockene, löst den Rückstand in 25 ccm 20%iger Bromwasserstoffsäure, fügt 15 g Brom hinzu, kühlt unter 0° und leitet unter fortwährender weiterer Kühlung 3 Stunden einen ziemlich starken Strom von Stickoxyd ein. Man fügt hierauf nochmals 6 g Brom hinzu und leitet weitere 2 Stunden Stickoxyd ein. Am Schluß treibt man 10—15 Minuten einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um das unverändert gebliebene Brom größtenteils zu verflüchtigen, fügt die fünffache Menge Äther hinzu, reduziert den Rest des Broms durch schweflige Säure, hebt die ätherische Lösung ab, wäscht sie sorgfältig mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium, verdampft den Äther und destilliert die Brom-isocapronsäure bei 0,3 mm Druck und 90—92° über. Ausbeute: ca. 75% der Theorie.

Bezüglich der **Waldenschen Umkehrung** siehe die in Fußnote 3, S. 831 gegebene Literatur (vgl. auch IV. Bd., „Aminosäuren").

Die Arbeitsweise nach Jochem[3] (vgl. S. 831) zeigt das folgende Beispiel (siehe auch IV. Bd., „Aminosäuren").

---

[1]) Vgl. auch: W. Dancer, A. *125*, 242 (1863).

[2]) Emil Fischer, B. *39*, 2929 (1906).

[3]) Vgl. auch: E. Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. *3*, 1 (1903) u. *4*, 486 (1904).

Darstellung von d-α-Brom-hydrozimtsäure (II) aus d-Phenyl-alanin (I)[1]**:**

(I.) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow$ (II.) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot COOH$.

Man löst 12,75 g Phenylalanin-bromhydrat in 120 g 25%iger Bromwasserstoffsäure, läßt unter Kühlung mit Kältemischung und unter Turbinieren eine eiskalte, konzentrierte wässerige Lösung von 6 g Natriumnitrit (ca. 2 Mol.) im Verlaufe von 1 Stunde hinzutropfen, ätherт aus und verdampft die ätherische Lösung im Vakuum. Der Rückstand wird bei ca. 0.5 mm Druck destilliert. Ausbeute: gegen 80% der Theorie.

5. Organische Bromverbindungen.

Hexamethylen-tetramin-dibromid läßt man auf die zu bromierende Substanz in Lösung einwirken. Es wurde so unter anderem Oxychinolin-sulfosäure in Monobrom-oxychinolin-sulfosäure übergeführt[2]).

N-Brom-acetamid ($Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$) findet hauptsächlich Anwendung zur Bromierung ungesättigter Verbindungen mit reaktiv beeinflußtem Wasserstoffatom[3]).

Zu diesen Verbindungen gehören z. B. Methyl-äthylene, Crotonsäure usw. Es findet an Stelle der Aufnahme zweier Bromatome durch die Doppelbindung unmittelbare Bromsubstitution am Kohlenstoff statt, was auf andere Weise niemals erreicht worden ist. Über die Deutung des Reaktionsverlaufes siehe die Originalabhandlung.

Tetramethyl-äthylen läßt sich z. B. nach folgender Gleichung bromieren:

$$(CH_3)_2C : C(CH_3)_2 + CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot Br = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + (CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot CH_2Br.$$

Jedoch geht der Prozeß gleich zum Dibromprodukt weiter. Darstellung des N-Brom-acetamids (Bromyl-acetamid) s. IV. Band, „Aminogruppe".

Man bromiert mit Brom-acetamid stets bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z. B. von Äther oder Aceton, und arbeitet entweder unter Eiskühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur. Über die Grenzen der Anwendbarkeit der Reaktion siehe die Originalabhandlungen[3]).

Bromierung des Trimethyl-äthylens[3]). — Man gibt eine Lösung von 10 g Brom-acetamid in 60 ccm Aceton zu 10 g gekühltem Trimethyl-äthylen und setzt jedesmal, wenn die Reaktion gegen Jodkalium-Stärkepapier verschwunden, das Brom-acetamid also verbraucht ist, je 10 g des letzteren von neuem hinzu (im ganzen noch 3 mal). Nach dem Reinigen und mehrmaligen Fraktionieren bei 12 mm Druck erhält man 9 g = 30% der Theorie eines bei 54—55° destillierenden Produkts mit einem Bromgehalt von 69,74% (ber. für $C_5H_8Br_2$ 70,14%).

Darstellung von Monobrom-crotonsäure: ($C_4H_5O_2Br$)[4]). Man löst 4,3 g Crotonsäure in 15 ccm Aceton, fügt unter Kühlung 13,8 g Brom-acetamid hinzu, läßt 45 Stunden stehen, fällt mit Wasser, nimmt das dickflüssige Öl mit Äther auf, fraktioniert es nach Verjagen des Äthers im Hochvakuum (1,3 mm, 105 bis 107°), trocknet die in der Vorlage sich bildenden weißen Krystalle auf Ton und krystallisiert aus Petroläther.

Über Bromierung mit elementarem Brom bei Gegenwart von Pyridin, Chinolin oder Isochinolin, wobei ebenfalls organische Bromverbindungen bromierend wirken, siehe auch oben, S. 856[5]).

---

[1]) Emil Fischer und W. Schöller, A. *357*, 12 (1907). — Vgl.: Emil Fischer, B. *40*, 496 (1907).

[2]) J. D. Riedel, A. G., D. R. P. 298638; C. *1917*, II, 344.

[3]) A. Wohl, B. *52*, 51 (1919). — A. Wohl u. K. Jaschinowski, B. *54*, 476 (1921).

[4]) A. Wohl und K. Jaschinowski, l. c.

[5]) Über stufenweise Bromierung mittels der Bromadditionsprodukte von Pyridin- und Chinolin-salzen siehe K. W. Rosenmund u. W. Kuhnhenn, B. *56*, 1262 (1923).

III. Substitution von Hydroxyl oder von Sauerstoff durch Brom mittels bromhaltiger Verbindungen.

Zum Austausch von Hydroxylgruppen in Alkoholen, Phenolen oder Carbonsäuren gegen Brom bedient man sich in den meisten Fällen entweder des Bromwasserstoffes oder der Phosphorbromide (bezw. eines Gemisches von Brom und Phosphor).

1. Bromwasserstoff.

(Über die Darstellung von gasförmigem Bromwasserstoff siehe oben, S. 861 u. 865.)

a) Der Ersatz von Hydroxyl durch Brom nach dem Schema: $X \cdot OH + HBr = X \cdot Br + H_2O$ verläuft analog dem entsprechenden Chlorierungsverfahren (siehe S. 832/834), vollzieht sich aber im allgemeinen leichter.

Darstellung von n-Butylbromid[1]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br.$$

Man sättigt n-Butylalkohol mit gasförmigem Bromwasserstoff in der Kälte und erhitzt die Mischung in zugeschmolzener Röhre unter Zusatz von rauchender wäßriger Bromwasserstoffsäure. Zuerst erhitzt man bei 80°, dann bei 100°, bis das Volumen der allmählich sich bildenden unteren Schicht nicht mehr zunimmt. Das gewonnene Butylbromid wird von der wässerigen Schicht getrennt, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zur Entfernung etwa noch vorhandenen Butylalkohols, dann mit alkoholischem und mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

Auch Pinakon reagiert leicht mit Bromwasserstoff unter Bildung von *Tetramethyl-äthylenbromid*[2]):

$$(CH_3)_2\ C(OH) \cdot C(OH)\ (CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2\ CBr \cdot CBr\ (CH_3)_2.$$

Im Allylalkohol kann mittels Bromwasserstoffgases die Hydroxylgruppe gegen Brom ausgetauscht werden, ohne daß die Doppelbindung in Mitleidenschaft gezogen wird. Es bildet sich *Allylbromid* (Brom-propylen).

Darstellung von Allylbromid[3]). $CH_2 : CH \cdot CH_2OH + HBr = CH_2 : CH \cdot CH_2Br + H_2O$. Man leitet unter Abkühlen in Allylalkohol bis zu dessen völliger Sättigung Bromwasserstoffgas ein. Das Bromallyl scheidet sich als schwere, gelbliche Ölschicht ab. Mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler vollendet die Reaktion. Das Bromprodukt wird durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute: 1620 g Bromallyl aus 840 g Allylalkohol (Theorie: 1734 g Bromallyl).

b) Häufig ist es bequemer, den Bromwasserstoff erst im Reaktionsgemisch zu entwickeln, anstatt ihn fertig gebildet anzuwenden. Zu diesem Zweck setzt man dem Reaktionsgemisch Bromkalium und Schwefelsäure zu.

Darstellung von Bromäthyl (Monobrom-äthan[4])). $CH_3 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2Br$. Man läßt zu 200 g (110 ccm) konzentrierter Schwefelsäure unter stetigem Umschütteln

[1]) Ad. Lieben und A. Rossi, A. *158*, 161 (1871); vgl. auch Ed. Linnemann, A. *136*, 41 (1865) und A. *161*, 41 (1872); Ad. Lieben und A. Rossi, A. *159*, 73 (1871). [2]) A. Baeyer, B. *26*, 2563 (1893); J. Thiele, B. *27*, 155 (1894).

[3]) W. Jacobi und G. Merling, A. *278*, 11 (Fußnote). (1894).

[4]) de Vrij, J. *19*, 441 (1857); siehe L. Gattermann, Die Praxis des org. Chem., 9. Aufl., 1909, S. 109. — Etwas modifizierte Vorschriften geben: F. E. Weston, Soc. *107*, 1489 (C. *1916*, I, 92) und A. Holt, Soc. *109*, 1 (C. *1916*, II, 5). Beide wollen etwas bessere Ausbeuten erhalten haben, ersterer 80—90%, letzterer sogar 90—96% des angewandten Bromkaliums, obwohl nur 91.6% theoretisch möglich sind!

schnell 90 g (110 ccm) ca. 95%igen Alkohol hinzufließen, fügt nach dem Erkalten vorsichtig 75 g Eiswasser hinzu und versetzt dann mit 100 g feingepulvertem Bromkalium. Das Bromäthyl wird aus dem Gemisch abdestilliert, mit kaltem Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Ausbeute: 70—80 g = 76,4—87,4% der Theorie.

Analog läßt sich auch Brommethyl darstellen[1]).

Statt mit Hilfe von Bromid und Schwefelsäure kann man den Bromwasserstoff im Reaktionsgemisch auch aus Brom und Naphthalin darstellen.

Darstellung von Alkylbromiden. Man mischt zu diesem Zweck in einem Kolben von 1,5—2 l Inhalt 350 g Naphthalin mit 3 Gramm-Mol. des Alkohols, verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der einen Tropftrichter und ein Destillationsrohr trägt, läßt durch den Tropftrichter 500—550 g Brom zutropfen und erhitzt das Gemisch in einer dem Kochpunkt des Esters entsprechenden Weise.

Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isopropyl-bromid wurden so in einer Ausbeute von 75—85% gewonnen. Unter Umständen können die Ausbeuten aber auch infolge Bildung anderweitiger Bromierungsprodukte beträchtlich herabgedrückt werden. So ließ sich Isobutylbromid nur in einer Ausbeute von 50% gewinnen, da gleichzeitig größere Mengen Dibrom-isobutan gebildet wurden[2]):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CHOH \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr \cdot CH_2Br$$

2. Phosphorbromide (bezw. Brom und Phosphor).

Wie bei dem analogen Chlorierungsverfahren (siehe oben S. 834 und 836) dienen Phosphor-tri- und -pentabromid dazu, Hydroxylgruppen in Alkoholen, Phenolen und Carbonsäuren oder Carbonylsauerstoff in Aldehyden und Ketonen durch Brom zu ersetzen.

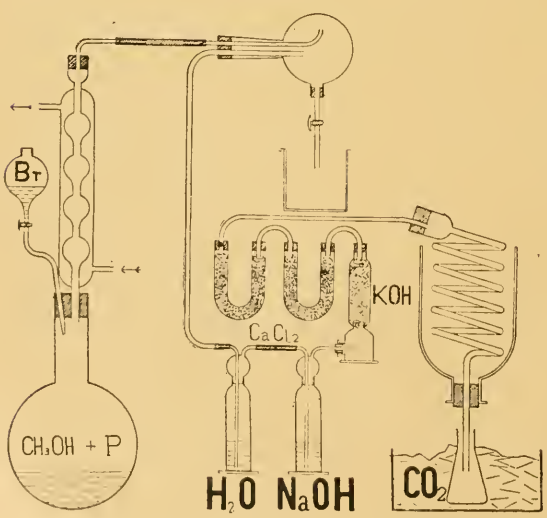


Abb. 32.
Apparat zur Darstellung von Monobrom-methan (Brommethyl).

Häufig wendet man aber nicht die fertigen Bromide an, sondern läßt ein Gemisch von Brom und Phosphor auf die zu bromierende Substanz einwirken.

a) Brom und Phosphor.

1. Die Einwirkung eines Gemisches von Brom und Phosphor auf aliphatische Alkohole ist die gewöhnliche Darstellungsmethode für Bromalkyle. Man läßt z.B. zu der Mischung von Methylalkohol und rotem Phosphor aus einem Hahntrichter Brom hinzutropfen und erhält so das gasförmige *Methylbromid* ($CH_3 \cdot Br$).

[1]) A. Bygden, J. pr. *83*, 421 (1911); Ch. Z. *35*, 354 (1911).
[2]) F. Taboury, Bull. Soc. Chim. de France [4], *9—10*, 124 (1911); C. *1911*, I, 972.

Darstellung von Brommethyl[1]) (Monobrom-methan). In dem umstehend abgebildeten Apparat (Abb. 32) läßt man — anfangs unter kräftigem Umschütteln — zu einem Gemisch von 200 g Methylalkohol und 40 g rotem Phosphor aus einem Tropftrichter langsam 200 g Brom hinzufließen. Sobald sich die Mischung auf etwa 70° erwärmt hat, erfolgt eine plötzliche, heftige Reaktion. Ist diese einmal im Gange, so verläuft sie ohne Schütteln völlig gleichmäßig. Das entweichende Gemisch von Brommethyl, Bromwasserstoff, sowie mitgerissenem Brom und Alkohol passiert zunächst eine leere, mit Tubus und Hahn versehene Vorlage, die den mitgerissenen Alkohol zurückhält und ferner ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeiten in den Reaktionskolben verhindert, sodann Waschflaschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge, wo Bromwasserstoff und Brom fast vollständig abgegeben werden, und endlich einen Trockenturm mit festem Kali und zwei U-Röhren mit Chlorcalcium. Das reine Brommethyl verdichtet sich in einem Schlangenkühler, der von einer Eis-Kochsalz-Kältemischung umgeben ist, und wird in einem mit festem Kohlendioxyd gekühlten Kölbchen aufgefangen. Auf diese Weise erhält man in $1\frac{3}{4}$ Stunden 106 g völlig klares, farbloses Methylbromid.

2. Ebenso wie alkoholisches Hydroxyl wird auch das Hydroxyl in Carboxylgruppen mit Hilfe von Brom und amorphem Phosphor leicht durch Brom ersetzt[2]) (vgl. S. 735):

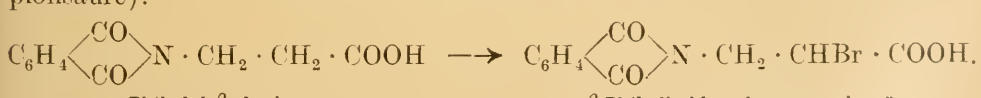
$$3\,R\cdot CH_2\cdot COOH + P + 5\,Br = 3\,R\cdot CH_2\cdot COBr + HPO_3 + 2HBr.$$

Da jedoch die so entstandenen Säurebromide sehr glatt mit Brom weiter in der Weise reagieren, daß ein α-Wasserstoffatom gegen das Halogen substituiert wird, gelangt man auf diese Weise leicht zu den α-bromierten Säurebromiden (I) und, da diese schon durch bloßes Eintropfenlassen in kaltes oder warmes Wasser hydrolysierbar sind, zu *α-Brom-fettsäuren* (II):

$$\text{I.}\quad R\cdot CH_2\cdot COBr + 2\,Br = R\cdot CHBr\cdot COBr + HBr,$$
$$\text{II.}\quad R\cdot CHBr\cdot COBr + H_2O = R\cdot CHBr\cdot COOH + HBr.$$

Dieses **Verfahren, α-Brom-fettsäuren darzustellen,** stammt von Hell[3]) und wurde namentlich von Volhard[4]) bis ins einzelne ausgearbeitet. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Nach dieser „Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode" können auch Aminosäuren, deren Aminogruppe durch Acyl geschützt ist, bromiert werden[5]), ferner Phthalimido-fettsäuren, wie Phthalyl-β-alanin[6]) (β-Phthalimido-propionsäure):



Phthalyl-β-alanin — β-Phthalimido-α-brom-propionsäure

b) Phosphor-tribromid.

Die Arbeitsweise, mit fertigem Phosphor-tribromid zu bromieren, wird seltener angewendet als die soeben beschrie-

[1]) W. Steinkopf und W. Frommel, B. *38*, 1865 (1905).

[2]) H. Gal, A. *129*, 53 (1864).

[3]) C. Hell und S. Twerdomedoff, B. *22*, 1745 (1889); C. Hell und Ch. Jordanoff, B. *24*, 938 (1891); C. Hell und J. Sadomsky, B. *24*, 2390 (1891).

[4]) J. Volhard, A. *242*, 141 (1887); vgl. auch N. Zelinsky, B. *20*, 2026 (1887); K. Auwers und R. Bernhardi, B. *24*, 2209 (1891); K. Auwers und A. Imhäuser, B. *24*, 2233 (1891).

[5]) Emil Fischer und G. Zemplén, B. *42*, 1022 (1909); vgl. auch J. v. Braun, B. *42*, 842 (1909).

[6]) S. Gabriel, B. *40*, 2647 (1907); vgl. auch: Derselbe, B. *41*, 246, 247, 514, 2016 (1908).

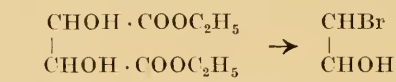
bene Methode mit elementarem Brom und rotem Phosphor. Sie ist dem analogen Chlorierungsverfahren (S. 834) sehr ähnlich.

Die Darstellung von *Benzoyl-bromid*[1]) vollzieht sich z. B. in der Weise, daß man trockene, feingepulverte Benzoesäure (3 Mol.) mit Phosphor-tribromid (2 Mol.) am Rückflußkühler erwärmt.

Auch in aliphatischen Alkoholen kann die Hydroxylgruppe mittels Phosphor-tribromids in guter Ausbeute gegen Brom ausgetauscht werden[2]).

Weinsäure-diäthylester wird durch Phosphor-tribromid in *l-Brom-äpfelsäure-ester* übergeführt.

Darstellung von l-Brom-äpfelsäure-diäthylester[3]):



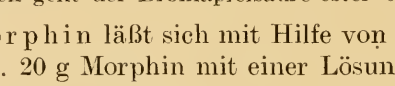
Man mischt 50 g Weinsäure-diäthylester mit 50 g Chloroform, setzt vorsichtig 110 g Phosphor-tribromid, das mit 100 g Chloroform verdünnt ist, hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Man engt dann das Chloroform auf dem Wasserbade ein, wäscht es mit Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium und fraktioniert es im Vakuum. Unter 12—15 mm Druck geht der Bromäpfelsäure-ester bei 165—168° über.

Auch Morphin läßt sich mit Hilfe von Phosphor-tribromid bromieren, wenn man z. B. 20 g Morphin mit einer Lösung von 20 g Phosphor-tribromid in 80 g Chloroform übergießt und im übrigen wie bei der Chlorierung von Morphin verfährt (s. S. 835)[4]).

c) Phosphor-pentabromid.

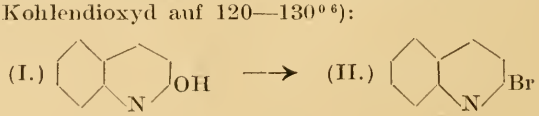
Der Anwendungskreis von Phosphor-pentabromid beim Halogenieren ist weit kleiner als der von Phosphor-pentachlorid (vgl. S. 836ff.). Die Arbeitsweise ist aber ungefähr die gleiche.

Phosphor-pentabromid wurde z. B. angewendet, um Äpfelsäure-dimethylester in *d-Brom-bernsteinsäure-dimethylester* überzuführen[5]):



Die Reaktion geht vor sich, wenn man die Lösung des Esters in Chloroform mit Phosphor-pentabromid versetzt und die Mischung nach dem Nachlassen der Bromwasserstoffentwicklung ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Darstellung von α-Brom-chinolin. Um α-Oxy-chinolin (Carbostyril) (I) in *α-Brom-chinolin* (II) umzuwandeln, mengt man das Carbostyril mit 3 Teilen frisch bereitetem Phosphor-pentabromid innig und erhitzt das Gemisch 3—4 Stunden unter Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd auf 120—130°[6]):



[1]) L. Claisen, B. *14*, 2474 (1881).
[2]) N. Menschutkin, *Ж.* *31*, 43; C. *1899*, I, 1066.
[3]) P. Walden, B. *28*, 1292 (1895).
[4]) S. B. Schryver und F. H. Lees, Soc. *77*, 1024; C. *1900*, II, 635.
[5]) P. Walden, B. *28*, 1291 (1895).
[6]) A. Claus und G. Pollitz, J. pr. [2] *41*, 41 (1890).

Ferner hat das Phosphor-pentabromid zur Aufspaltung cyclischer Basen, wobei gleichzeitig Bromierung stattfindet, Anwendung gefunden[1]). Aus Coniin (α-Propyl-piperidin) (I) entsteht z. B. auf diese Weise Dibromoctan (II[2]):

Vierter Abschnitt:

Jodieren.

Vorbemerkung.

Wie aus den vorigen Abschnitten ersichtlich ist, zeigen unter den Methoden, die zur Einführung von Halogen in organische Substanzen dienen, die Chlorierungs- und die Bromierungsmethoden viele Analogien miteinander und sind größtenteils sogar grundsätzlich identisch.

Die Fluorierungsmethoden nehmen dagegen eine deutliche Ausnahmestellung ein, entsprechend der Sonderstellung, die das weit reaktionsfähigere Fluor den übrigen Halogenen gegenüber einnimmt.

Auch die Methoden, deren man sich bedient, um das andere Endglied in der Reihe der Halogene, das Jod, in organische Verbindungen einzuführen, unterscheiden sich nicht unwesentlich von den Chlorierungs- und Bromierungsmethoden, wenn auch nicht in so ausgeprägtem Maße wie die Methoden der Fluorierung[3]).

Der Grund hierfür liegt in der chemischen Trägheit des Jods im Vergleich zu seinen Artgenossen. Infolge der geringen Haftintensität des Jods einerseits am Kohlenstoff, andererseits am Wasserstoff, ist eine glatte, direkte Substitution von Wasserstoff durch **elementares Jod** nur in Ausnahmefällen möglich[4]); denn solche Substitutionen sind umkehrbare Reaktionen, deren rückläufiger Gang unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen vielfach überwiegt, z. B.:

$$CH_3 \cdot COOH + 2\,J \rightleftharpoons CH_2J \cdot COOH + HJ.$$

Die gebildete Jodwasserstoffsäure wirkt also der Jodierung entgegen, indem sie — im Sinne der Gleichung von rechts nach links — das entstandene Jodsubstitutionsprodukt wieder dehalogeniert (vgl. das Kapitel „Reduktion", II. Bd., S. 294 f. u. a. a. O.). Aus diesem Grunde verlaufen derartige Jodierungsprozesse im allgemeinen nur dann glatt, wenn für die chemische Bindung des Jodwasserstoffes (durch Alkalilauge, Alkalicarbonate od. dgl.) oder für seine Rückverwandlung in Jod durch Oxydationsmittel gesorgt wird.

---

[1]) Vgl. z. B. J. v. Braun, B. *37*, 3210 (1904); J. v. Braun und A. Steindorff, B. *38*, 2339 (1905); J. v. Braun und E. Beschke, B. *39*, 4119 (1906).

[2]) J. v. Braun und E. Schunk, B. *39*, 4365 (1906).

[3]) Vgl. z. B. A. W. Hofmann, A. *67*, 61 (1848).

[4]) Siehe A. W. Hofmann, A. *67*, 64 (1848).

Bei der Jodierung organischer Basen, wie Anilin, übernimmt dieses selbst die jodwasserstoffbindende Aufgabe, so daß es sich erübrigt, eine anorganische Base hinzuzufügen (vgl. unten und die folgende Seite).

Katalysatoren werden beim Jodieren kaum benutzt.

Die Einführung von Jod mittels **Jodverbindungen** geschieht dagegen in ähnlicher Weise wie beim Chlorieren und Bromieren, ebenso die Anlagerung des Halogens an ungesättigte Körper.

Die Jodierungsmethoden lassen sich mithin in drei Kapiteln behandeln:

Kapitel 9: Jodierung mit elementarem Jod ohne Zusatz eines Oxydationsmittels (S. 876).

Kapitel 10: die gleiche Arbeitsweise bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels (S. 884), und endlich

Kapitel 11: die Jodierung mit gebundenem Jod (S. 888).

Kapitel 9.

Jodierung mit elementarem Jod ohne Zusatz eines Oxydationsmittels.

Jodierungen mit elementarem Jod verlaufen entweder in der Weise, daß Wasserstoff durch Jod substituiert wird, oder daß sich das Halogen an mehrfache Bindungen anlagert.

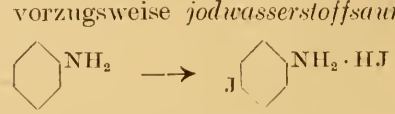
Um nach beendigter Reaktion überschüssiges Jod aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, kann man dieses an der freien Luft erhitzen oder es mit Wasserdampf destillieren. Ist die Jodierung in einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit ausgeführt worden, so kann man dieser das Jod durch Schütteln mit wäßriger Jodkaliumlösung entziehen. Meistens wird aber überschüssiges Jod nach chemischen Methoden entfernt, nämlich durch Zusatz von schwefliger Säure (I), Schwefelwasserstoff (II), Alkalien (III). Natrium-thiosulfat (IV) oder metallischem Quecksilber (V):

I. $SO_2 + 2\,H_2O + 2\,J = H_2SO_4 + 2\,HJ$;
II. $H_2S + 2\,J = S + 2\,HJ$;
III. $2\,NaOH + 2\,J = NaJ + NaOJ + H_2O$ (vgl. auch S. 878 u. 885);
IV. $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$;
V. $Hg + J = HgJ$.

I. Substitution von Wasserstoff durch elementares Jod.

1. Jodierung mit festem Jod.

1. Versetzt man wasserfreies Anilin nach und nach mit seinem anderthalbfachen Gewichte festem Jod, so bildet sich neben geringen Mengen anderer Verbindungen vorzugsweise *jodwasserstoffsaures p-Jod-anilin*[1]):



[1]) A. W. Hofmann, A. *67*, 65 (1848).

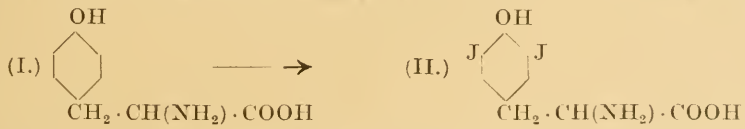
2. Die drei isomeren Toluidine lassen sich durch Erwärmen mit Jod bei Gegenwart von wenig Äther, etwas Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat jodieren. o-Toluidin gibt dabei nur ein Monojod-derivat[1]), p-Toluidin kann je nach dem Mengenverhältnis von Jod zu Toluidin in Mono- und Dijod-p-toluidin übergeführt werden[2]), und in das m-Toluidin lassen sich auf diese Weise sogar 3 Atome Jod einführen[3]).

Darstellung von 5-Jod-2-amino-toluol (II) (5-Jod-o-toluidin[4])):

Man erhitzt äquimolekulare Mengen o-Toluidin (I) und Jod mit etwas Wasser, wenig Äther und überschüssigem Calciumcarbonat ½ Stunde unter Rückfluß auf dem Dampfbad, destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und krystallisiert das in der Vorlage erstarrende Jod-toluidin aus Gasolin um. F = 90—91°; Ausbeute: 80% der Theorie.

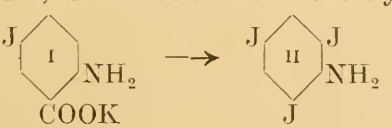
3. Gewöhnlich löst man aber beim Jodieren mit festem Jod zum Zweck der Wasserstoffsubstitution die Substanz in Alkalilauge (s. oben S. 875).

Darstellung von 3,5-Dijod-tyrosin (Jod-gorgosäure); vgl. S. 790 **(II) aus Tyrosin (I)[5]):**



Man löst 3—5 g l-Tyrosin in 50 bezw. 70 ccm Normal-Kalilauge, kühlt die Lösung auf 0° ab und fügt unter Einhaltung dieser Temperatur in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschütteln gepulvertes Jod (4 Mol.) hinzu. Die ganze Masse erstarrt zunächst bald zu einer Gallerte, die auf weiteren Jodzusatz und ferneres Schütteln krystallinisch wird. Den krystallinisch gewordenen Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn mit auf 0° abgekühltem Wasser, bis dieses klar abläuft. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und mit Jod weiter behandelt, bis die theoretisch verlangten 4 Moleküle eingetragen sind. Der hellgraue Niederschlag wird durch Lösen in verdünnter Lauge und Fällen mit Essigsäure gereinigt und dann umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ.

4. In wässeriger Lösung behandelt man 2-Amino-5-jod-benzoesaures Kalium (I) mit Jod, um es in 2,4,6-Trijod-anilin (II) überzuführen[6]) (siehe auch unter Abschnitt III, Substitution von Carboxyl durch Jod, S. 884):



2. Jodierung mit Jod in statu nascendi.

1. Um Jod im Entstehungszustande auf organische Substanzen einwirken zu lassen, setzt man zu der mit Schwefelsäure an-

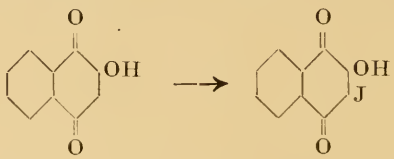
[1]) H. L. Wheeler und L. M. Liddle, Am. *42*, 498 (1909); C. *1910*, I. 629.
[2]) H. L. Wheeler und L. M. Liddle, Am. *42*, 441 (1909); C. *1910*, I. 525.
[3]) H. L. Wheeler, Am. *44*, 126 (1910); C. *1910*, II, 876. [4]) Siehe unter [2]).
[5]) H. L. Wheeler und G. S. Jamieson, Am. *33*, 365; C. *1905*, I. 1388. — H. L. Wheeler, Am. *38*, 356 (1907); C. *1907*, II. 1619. — H. L. Wheeler und C. O. Johns, Am. *43*, 11 (1910); C. *1910*, I. 1022. — H. L. Wheeler und L. B. Mendel, Bi. Z. *29*, 417; C. *1911*, I, 85. — Vgl. aber auch E. Abderhalden und Guggenheim, B. *41*, 1238 (1908) und Oswald, H. *59*, 321 (1909).
[6]) H. L. Wheeler und C. O. Johns, Am. *43*, 398; C. *1910*, II, 157.

gesäuerten Lösung der organischen Verbindung eine wäßrige Lösung der berechneten Mengen Alkalijodid + Alkalijodat[1]):

$$\underbrace{5\,NaJ}_{1110{,}0\ NaJ+4\,aq} + \underbrace{NaJO_3}_{197{,}92\ NaJO_3\ (wasserfrei)} + \underbrace{3\,H_2SO_4}_{294{,}3} = 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O + \underbrace{6\,J}_{761{,}5}$$

$$\underbrace{5\,KJ}_{830{,}1} + \underbrace{KJO_3}_{214{,}02} + \underbrace{3\,H_2SO_4}_{294{,}3} = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + \underbrace{6\,J}_{761{,}5}$$

Darstellung von Jod-naphthalinsäure (2-Oxy-3-jod-α-naphthochinon)[2]):



Man versetzt eine bei 50° gesättigte Lösung von Oxy-naphthochinon in Eisessig mit der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure und dann unter Umschütteln portionsweise mit der gemischten wäßrigen Lösung der theoretischen Menge Jodnatrium und Natriumjodat. Das anfangs ausgeschiedene Jod verschwindet fast momentan, und die Jod-naphthalinsäure scheidet sich aus. Der Rest wird durch Wasserzusatz gefällt, der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Es ist dies ein Beispiel dafür, daß auch direkte Substitution von Wasserstoff durch Jod erfolgen kann, ohne daß eine Base zur Bindung der gebildeten Jodwasserstoffsäure zugesetzt worden wäre.

2. Eine zweite Methode, Jod erst im Reaktionsgemisch entstehen zu lassen, besteht darin, daß man die alkalische Lösung der Substanz mit einer frisch bereiteten Lösung von Jod in Alkalilauge zusammenbringt und dann die Mischung ansäuert. Jod löst sich in Alkalilauge zunächst unter Bildung von Alkali-hypojodit (I), das aber je nach der Konzentration der Lösung, der Temperatur usw. mehr oder weniger rasch in Alkali-jodat übergeht (II):

$$\text{I.}\quad 2\,KOH + 2\,J = KJO + KJ + H_2O \text{ und}$$

$$\text{II.}\quad 3\,KJO = KJO_3 + 2\,KJ.$$

Beim Ansäuern derartiger alkalischer Jodlösungen scheidet sich das Jod dann entweder nach den oben gegebenen Gleichungen oder — bei frisch bereiteten Lösungen — nach folgender Gleichung aus:

$$KJO + KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,J + H_2O.$$

Außerdem kann Jod auch längere Zeit ungebunden in Alkalilauge gelöst bleiben (vgl. S. 885).

Ob daher bei Jodierungen mit Jod in alkalischer Lösung hauptsächlich gelöstes Jod oder Alkali-hypojodit oder Alkali-jodat oder endlich nascierendes Jod der jodierende Faktor ist, wird in erster Linie von den eingehaltenen Versuchsbedingungen abhängen.

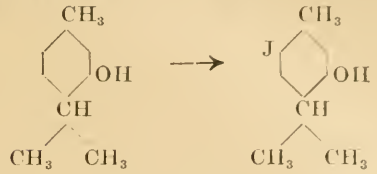
Die Arbeitsweise erhellt aus folgendem Beispiel.

---

[1]) Vgl. Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Ch., 7. Aufl., 1909. Bd. *1*, Abt. 2. S. 360.

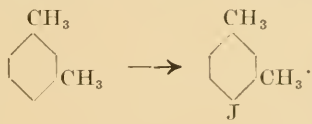
[2]) F. Kehrmann und B. Mascioni, B. *28*, 346 (1895). — Vgl. auch F. Kehrmann und W. Tiesler, J. pr. [2] *40*, 487 (1889).

Darstellung von Monojod-thymol[1]) (3-Methyl-6-isopropyl-4-jod-phenol):



Man läßt 75 Teile Thymol zu einer Lösung von 127 Teilen Jod in 600 Teilen Natronlauge und 2000 Teilen Wasser zufließen und säuert an. Das Monojod-thymol fällt aus und wird aus Ligroin umkrystallisiert.

3. Eine dritte Methode, Jod in statu nascendi auf organische Substanzen zur Einwirkung zu bringen, besteht darin, daß man Jodschwefel und Salpetersäure anwendet (vgl. auch unter Bromieren, S. 867); Schwefeljodür (S_2J_2) wird schon durch eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 beim Erwärmen gespalten[2]). Diese Methode bewährt sich besonders bei gemischt-aromatischen Verbindungen; diese werden direkt im Kern jodiert, ohne daß die Seitenkette angegriffen wird, und zwar entstehen nur Monojodderivate. Der Reaktionsmechanismus ist entweder so zu deuten, daß das Jod neben dem im Entstehungszustande befindlichen und durch die Salpetersäure in Schwefelsäure übergehenden Schwefel jodierend wirkt, oder daß die fertig gebildete Schwefelsäure (Iuvaltasches Halogenierungsverfahren, siehe S. 887) und Salptersäure zusammen mit dem nascierenden Jod eine halogenierende Wirkung ausübt.

Darstellung von 4-Jod-1,3-xylol[3]):  Man löst 10 g m-Xylol in 80 ccm Benzin (spez. Gewicht 0,7) und erwärmt die Lösung mit 20 g gepulvertem Jodschwefel und 120 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,34 auf dem Wasserbade 3—4 Stunden. Dann verdampft man das entjodete Benzin. Das Jodmetaxylol destilliert man mit Wasserdämpfen über und fraktioniert es über Kali. Ausbeute: 75% der Theorie.

3. Jodierung mit gelöstem Jod.

Als Lösungsmittel für Jod wird hauptsächlich wäßrige Jodkaliumlösung, ferner Methyl- oder Äthylalkohol benutzt. Seltener finden andere organische Lösungsmittel, wie Äther[4]), Aceton[5]), Chloroform[6]), Benzol[7]), Schwefelkohlenstoff u. a. Anwendung.

Betreffs der Löslichkeit von Jod in den verschiedenen Lösungsmitteln sowie der Bildung molekularer Verbindungen zwischen den Komponenten und der dadurch bedingten Färbungen sei auf die Literatur verwiesen[8]).

---

[1]) Kalle u. Co., D. R. P. 107509: Frdl., *5*, 754. — Siehe aber auch: P. Dannenberg, M. *24*, 67 (1903); C. *1903*, I, 766.

[2]) A. Edinger und P. Goldberg, B. *33*, 2875 (1900).

[3]) A. Edinger und P. Goldberg, B. *33*, 2875, 2878 (1900).

[4]) Vgl. z. B. C. Liebermann, A. *135*, 273 (1865).

[5]) H. Biltz und E. Küppers, B. *37*, 4413, Fußnote (1904).

[6]) W. J. Comstock und F. Kleeberg, Am. *12*, 493; B. *23*, Ref. 659 (1890). — P. Bruck, B. *24*, 4120 (1891). [7]) E. Erdmann u. H. Erdmann, B. *38*, 237 (1905).

[8]) Siehe z. B.: M. Landau, Z. ph. C. *73*, 200 (1910). — J. H. Hildebrand, Z. ph. C. *74*, 679 (1910). — H. Ley und K. v. Engelhardt, Z. a. Ch. *72*, 55 (1911).

Bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel ist zu beachten, daß dieses selbst mit Jod zu reagieren vermag, besonders bei Gegenwart von wässerigen Mineralsäuren, durch die es wahrscheinlich in die Enolform übergeführt wird, die dann mit dem Halogen reagiert[1]).

a) Jodierung mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung.

1. Jod in wäßriger Jodkaliumlösung reagiert bei Gegenwart von Natronlauge besonders glatt mit Phenolen unter Substitution von Wasserstoff gegen Jod[2]).

Es bildet sich hierbei z. B. aus Phenol *Trijod-phenol*, aus Kresol *Trijod-kresol*.

Die Reaktion verläuft unter geeigneten Bedingungen quantitativ und kann daher zur **Bestimmung von Phenolen**[3]) **und des β-Naphthols**[4]) dienen (vgl. S. 35).

Darstellung von Trijod-m-kresol[5]): $C_6H_4\langle^{CH_3\ (1)}_{OH\ (3)} \rightarrow J_3C_6H\langle^{CH_3\ (1)}_{OH\ (3)}$. Man löst 76,2 Teile Jod in 76,2 Teilen Jodkalium und 200 Teilen Wasser und ferner 10,8 Teile m-Kresol in 36 Teilen Natronlauge von 40° Bé und 5000 Teilen Wasser und läßt die Jodlösung unter Umrühren zu der Kresollösung hinzulaufen. Nach einiger Zeit filtriert man den ausgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und krystallisiert ihn aus Alkohol um.

Nach Bougault[6]) entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Phenol, Salicylsäure und p-Oxy-benzoesäure in Gegenwart von Alkalien oder Alkali-carbonaten *Tetrajod-diphenylen-dioxyd*: $J_2C_6H_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2J_2$, ein in Wasser, in wässerigen alkalischen und sauren Lösungen und in den meisten organischen Lösungsmitteln (außer in Schwefelkohlenstoff) vollkommen unlöslicher Körper, der sich vorzüglich für die Bestimmung und Trennung der Salicylsäure von anderen organischen Säuren, besonders von Benzoesäure und Zimtsäure, eignet.

Trennung eines Gemisches von 0,1 g Salicylsäure und 0,3 g Benzoesäure. Man setzt 1 g wasserfreie Soda hinzu, löst das Ganze in 50 ccm Wasser, fügt einen Überschuß von Jod-Jodkaliumlösung hinzu, erwärmt ½ Stunde auf dem Wasserbade und beendet dann die Reaktion durch 10 Minuten langes Erhitzen am Rückflußkühler. Hierauf nimmt man den Überschuß an Jod durch einige Tropfen Natriumsulfitlösung fort, sammelt den Niederschlag in einem mit Asbest beschickten tarierten Goochtiegel, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. Aus dem Filtrat kann man die Benzoesäure durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern erhalten.

Läßt man auf die alkalische Lösung der Salicylsäure oder ihrer Homologen eine weniger als die molekulare Menge Jod enthaltende Jod-Jodkaliumlösung einwirken, so entstehen die entsprechenden Monojod-oxycarbonsäuren, z. B. p-Jod-salicylsäure (5-Jod-2-oxy-benzoesäure)[7]).

---

[1]) H. M. Dawson und M. S. Leslie, Soc. *95*, 1860; C. *1910*, I, 335. — Siehe auch A. Lapworth, Soc. *85*, 30; C. *1903*, II, 341 u. *1904*, I, 787.

[2]) J. Messinger und G. Vortmann, B. *22*, 2312 (1889).

[3]) J. Messinger und G. Vortmann, B. *23*, 2753 (1890); A. Koßler und E. Penny, H. *17*, 117 (1892); C. *1892*, II, 809. — Vgl. auch: M. Wilkie, J. Ind. *30*, 398 u. 402 (1911); C. *1911*, I, 1655; Ch. Z. *35*, Ref. 383 (1911). — Derselbe, J. Ind. *31*, 208 (1912); C. *1912*, I, 1992. — J. A. Weith, L. V. Redman und F. P. Brock, J. of I. *5*, 831 (1913); Ch. Z. *38*, Ref. 461 (1914).

[4]) M. Wilkie, J. Ind. *30*, 398 (1911); C. *1911*, I, 1655.

[5]) Kalle u. Co., D. R. P. 106504; Frdl., *5*, 744.

[6]) J. Bougault, Z. N. G. *18*, 700 (1909). — Derselbe, C. r. *146*, 1403 und J. phrm. [6] *28*, 145; C. *1908*, II, 543 u. 1129.

[7]) M. Haase, D. R. P. 224536; C. *1910*, II, 700.

In der gleichen Weise lassen sich die Amide der Monooxy-carbonsäuren jodieren[1]).

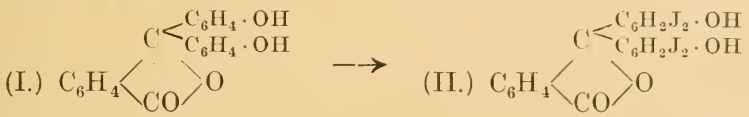
Läßt man eine wäßrige Lösung von Jod und Kaliumjodid in n/2-Kaliumhydroxydlösung eintropfen und leitet gleichzeitig einen starken Acetylenstrom in die Lösung, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute *Dijod-acetylen*[2]):

$$CH : CH \rightarrow CJ : CJ.$$

Es sei hier auch erwähnt, daß Dijod-acetylen in siedender Toluollösung glatt zwei Atome Jod addiert und in das als geruchloses Antiseptikum wichtige *Tetrajod-äthylen* („Dijodoform") übergeht:

$$CJ : CJ \rightarrow CJ_2 : CJ_2.$$

2. In ähnlicher Weise, aber in Gegenwart von Boraxlösung an Stelle der Natronlauge, gelingt die Jodierung von Phenol-phthalein (I) zu *Tetrajodphenol-phthalein*[3]) (II):

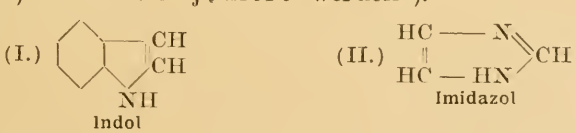


3. Um Jod in Eiweiß einzuführen, wendet man ebenfalls Jod-Jodkaliumlösung an. Zur Bindung der entstehenden Jodwasserstoffsäure setzt man dem Reaktionsgemisch Ätznatron, Ätzkali, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Magnesiumcarbonat od. dgl. hinzu[4]).

Arbeitet man bei 0° mit einem ganz geringen Überschuß von Jod, so gelingt es, ein schneeweißes Produkt von Jod-casein zu erhalten[5]).

4. Auch im Pyrrolkern läßt sich mit Hilfe von Jod-Jodkaliumlösung bei Gegenwart von Ätzkali Wasserstoff gegen Jod austauschen. Es bildet sich *Tetrajod-pyrrol* („Jodol")[6]):

5. Endlich können nach ähnlichen Methoden auch Indole (I) und Imidazole (II) im Kern jodiert werden[7]).



Versuche, Indole in organischen Lösungsmitteln zu jodieren, ergaben nur schmierige Massen. Dagegen führt die Jodierung in sehr hoher wäßriger Verdünnung und bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) M. Haase, D. R. P. 224346; C. *1910*, II, 606.

[2]) H. Biltz und E. Küppers, B. *37*, 4415 (1904). — Vgl. auch H. Biltz, B. *30*, 1202 (1897). [3]) A. Classen und W. Löb, B. *28*, 1609 (1895).

[4]) Vgl. z. B.: F. Hofmeister, H. *24*, 159 (1898); A. Oswald, H. *58*, 290 (1908/09); C. *1909*, I, 748. — Derselbe, H. *59*, 320; C. *1909*, I, 1759.

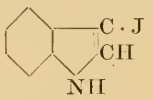
[5]) A. Oswald, H. *95*, 351; C. *1916*, I, 477.

[6]) G. Ciamician und P. Silber, B. *18*, 1766 (1885) und D. R. P. 35130; Frdl., *1*, 122.

[7]) H. Pauly und K. Gundermann, B. *41*, 3999 (1908); D. R. P. 223303; C. *1910*, II, 348; H. Pauly, B. *43*, 2243 (1910); C. *1910*, II, 739.

so glatt zum *β-Jod-indol*, daß sich Indol mit einer Standard-Jodlösung titrimetrisch quantitativ bestimmen läßt. Am reinsten erhält man das Jodindol, wenn man in Gegenwart von Alkalilauge arbeitet.

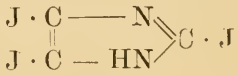
Darstellung von β-Jod-indol[1]**:**



Man löst 0,5 g krystallisiertes Indol in 1000 ccm Wasser, setzt zu der filtrierten klaren Lösung 10 ccm einer 10%igen Kalilauge und läßt unter stetem Rühren tropfenweise so lange von einer $^n/_{10}$- bis $^n/_{100}$-Jod-Jodkaliumlösung einlaufen, als die einfallenden Tropfen noch eine milchige Trübung hervorrufen. Diese verschwindet bald wieder, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung silberglänzender kleiner Blättchen des gebildeten Jod-indols.

Dagegen erhält man infolge einer Oxydationswirkung des Jods aus Indol neben dem β-Jod-indol bis zu 40% *Indigo*, wenn man bei Gegenwart von viel überschüssigem Natrium-bicarbonat arbeitet und das Jod ($^n/_{10}$-Lösung) sehr langsam zum Reaktionsgemisch fügt.

Jodiert man Imidazol in 4%iger wäßriger Verdünnung bei Gegenwart von 10%iger verdünnter Natronlauge mit einer $^n/_{10}$-Jod-Jodkaliumlösung, so erhält man in quantitativer Ausbeute *Trijod-imidazol*[2]:

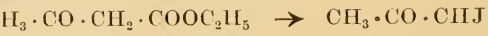


Eine Lösung von Jod in Jodkalium kann auch zur Überführung von Diazo- in die entsprechenden Jodverbindungen dienen (siehe S. 893 unter Jodwasserstoff). Auf die Anwendbarkeit einer $10^0/_0$-igen Jod-Jodkaliumlösung als Alkaloidreagens sei hier nur hingewiesen[3].

b) Jodierung mit alkoholischer Jodlösung.

Methylalkohol ist indifferenter gegen Jod als Äthylalkohol und eignet sich daher besser als dieser als Lösungsmittel bei Jodierungen[4].

Darstellung von α-Jod-acetessigester[5]**:**



Man löst den Acetessigester in Normal-Natronlauge, verdünnt die Lösung mit dem dreifachen Volumen Eiswasser, läßt die methylalkoholische Jodlösung hinzufließen und gibt dann noch einmal die gleiche Menge Wasser und etwas Soda bis zur Entfärbung hinzu. Der Jodester sammelt sich am Boden des Gefäßes als farbloses, schweres Öl an.

Alkoholische Lösung findet auch Anwendung bei der Jodierung von Eiweiß[6].

Von besonderem Einfluß ist die Art des Lösungsmittels auf den Gang der Jodierung (wie auch der Bromierung, s. S. 851) von Aldehyden und Ketonen. Es beruht dies wahrscheinlich darauf, daß diese Körper durch

[1]) G. Ciamician und P. Silber, B. *18*, 1766 (1885) und D. R. P. 35 130; Frdl., *1*. 222.
[2]) H. Pauly und K. Gundermann, B. *41*, 3999 (1908).
[3]) Siehe z. B.: E. Beckmann, Ch. Z. *47*, 301 (1923).
[4]) C. A. Lobry de Bruyn, B. *26*, 272 (1893).
[5]) J. W. Brühl, B. *36*, 1731 (1903).
[6]) J. Wohlgemuth und R. Rewald, Bi. Z. *55*, 7; C. *1913*, II, 1420.

das Lösungsmittel, insbesondere Säuren, in die Enolform übergeführt werden, dann Jod addieren und meist sofort Jodwasserstoff abspalten[1]):

$$CH_3 \cdot CHO \rightarrow CH_2 : CH(OH) \rightarrow CH_2J \cdot CHJ(OH) \rightarrow CH_2J \cdot CHO.$$

Anhang: Aus magnesiumorganischen Bromiden oder Jodiden kann man durch Einwirkung von ätherischer Jodlösung die entsprechenden Jodalkyl- bzw. Aryl-verbindungen erhalten. Magnesium-phenyl-bromid wird so z. B. zu 90% in Phenyl-jodid übergeführt[2]).

II. Addition von Jod an mehrfache Bindungen.

(Vgl. II. Bd., S. 763 u. 817.)

Für die Anlagerung von Jod an ungesättigte Körper kommen die gleichen Lösungsmittel für das Jod in Betracht wie für die Substitution von Wasserstoff durch das Halogen (siehe oben S. 879).

Die Addition von Jod verläuft im allgemeinen träger als die von Chlor oder Brom in analogen Fällen.

1. Jodierung mit festem Jod.

Tolan geht beim Erhitzen mit festem Jod bis zu dessen Schmelzpunkt in *Tolan-dijodid* über.

Darstellung von Tolan-dijodid[3]): $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CJ : CJ \cdot C_6H_5$. Man erhitzt ein trockenes Gemisch von Tolan und Jod bis zum Schmelzpunkt des Jods (114°), laugt die krystallinisch erstarrte Schmelze zuerst mit kaltem Chloroform aus, um das unveränderte Tolan und Jod zu entfernen, und krystallisiert den Rückstand aus viel siedendem Chloroform um.

2. Jodierung mit gelöstem Jod.

Wie für die Substitution von Wasserstoff durch Jod (siehe oben S. 880ff.), so wird auch für Anlagerungsreaktionen das Jod meist in wäßriger Jodkaliumlösung oder in Alkohol gelöst. Besonders milde wirkt Jod in Pyridinlösung[4]).

a) Jodierung mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung.

Mit Hilfe einer wäßrigen Lösung von Jod in Jodkalium gelingt z. B. die Anlagerung zweier Atome Jod an die γ-Oxy-tetrolsäure (γ-Oxy-methyl-acetylen-carbonsäure)[5]):

$$CH_2OH \cdot C \equiv C \cdot COOH \rightarrow CH_2OH \cdot CJ = CJ \cdot COOH.$$

Bei der Behandlung von Cumarin mit einer Lösung von Jod und Jodkalium oder einem anderen Jodmetall entstehen Additionsverbindungen, die als wesentlichen Teil auch das Jodmetall enthalten[6]), z. B. $4\,C_9H_6O_2 \cdot KJ \cdot J_3$.

b) Jodierung mit alkoholischer Jodlösung.

Zur Anlagerung von Jod an Äthylen und an Acetylen können alkoholische Jodlösungen benutzt werden.

---

[1]) H. M. Dawson, D. Burton und H. Ark. Soc. *105*, 1275; C. *1914*, II. 461.
[2]) R. L. Datta und H. K. Mitter, Am. Soc. *41*, 287; C. *1919*, III. 518.
[3]) Emil Fischer, A. *211*, 233 (1882).
[4]) Vgl.: E. Krause, B. *56*, 1801 (1923).
[5]) Lespieau und Viguier, C. r. *148*, 419; C. *1909*, I. 1154.
[6]) H. Simonis, B. *50*, 1139 (1917).

Darstellung von Dijod-äthan[1]: $CH_2 : CH_2 \rightarrow CH_2J \cdot CH_2J$. Man sättigt einen Brei von Jod und absolutem Alkohol unter fortwährendem Umschütteln und unter wiederholtem Zusatz von Jod mit Äthylengas (über dessen Darstellung siehe II. Bd., S. 746) und erwärmt auf 65°. Die von der entstandenen Krystallmasse abgegossene Jodlösung versetzt man von neuem mit Jod und behandelt sie wiederum mit Äthylen. Das Äthylenjodid ist nach dem Waschen mit kaltem Alkohol rein.

Acetylen geht bei ähnlicher Behandlung in absolut äthylalkoholischer Lösung in *Dijod-äthylen* über[2]: $CH \vdots CH \rightarrow CHJ : CHJ$.

c) Jodierung mit benzolischer Jodlösung.

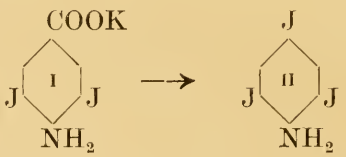
Gleichzeitig Anlagerung von Jod und Substitution von Wasserstoff durch Jod findet statt, wenn man auf Acetylen in statu nascendi (Calciumcarbid + Wasser; vgl. I. Bd., S. 676) Jod in benzolischer Lösung einwirken läßt[3]:

$$CH \vdots CH \rightarrow CJ_2 : CJ_2.$$

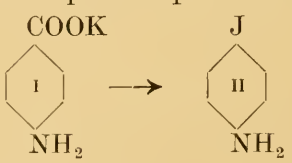
III. Substitution von Carboxyl durch Jod.

Behandelt man die wässerige Lösung eines Alkalisalzes einer Carbonsäure mit Jod, evtl. in der Wärme, so tritt unter Kohlendioxydentwicklung an die Stelle des Carboxyls Jod.

3,5-Dijod-4-amino-benzoesaures Kalium (I) gibt beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung mit Jod 2,4,6-Trijod-anilin (II) vom Schmelzpunkt 184°[4] (vgl. auch oben S. 877):



p-Amino-benzoesaures Kalium (I) geht in wässeriger Lösung mit Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur p-Jod-anilin (II)[5] über:



Kapitel 10.

Jodierung mit elementarem Jod bei Gegenwart eines Oxydationsmittels.

Vorbemerkung.

Wie S. 875 erwähnt, setzt man bei Substitutionen von Wasserstoff durch elementares Jod Oxydationsmittel zum Reaktionsgemisch, um

---

[1]) A. Semenoff, J. *17*, 483 (1864); F. Baumstark, B. *7*, 1172 (1874).
[2]) H. Biltz, B. *30*, 1207 (1897). [3]) E. u. H. Erdmann, B. *38*, 237 (1905).
[4]) H. L. Wheeler und L. M. Liddle, Am. *42*, 441 (1909); C. *1910*, I. 526.
[5]) H. L. Wheeler und L. M. Liddle, Am. *42*, 441 (1909); C. *1910*, I. 527.

die entstehende Jodwasserstoffsäure wieder in Jod zurückzuverwandeln und so ihre dehalogenierende Wirkung zu verhindern.

Bei den im vorigen Kapitel behandelten Jodierungen mit Jod, die meist in Gegenwart von Alkalilauge stattfanden, wirkt diese wahrscheinlich nicht bloß als Base jodwasserstoffbindend, sondern ihr kommt wohl auch die Rolle zu, mit noch freiem Jod ein Oxydationsmittel, nämlich Alkali-hypojodit bezw. -jodat, zu erzeugen[1]):

$$J_2 + 2\,NaOH = NaJ + NaJO + H_2O$$

und (da NaJO leicht in NaJ und $NaJO_3$ zerfällt):

$$3\,J_2 + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O.$$

Jedoch kann Jod auch bei überschüssigem Alkalihydroxyd teilweise ungebunden bleiben; besonders ist es bei Gegenwart von viel Alkalijodiden weit resistenter gegen die Einwirkung von Alkalilauge[2]) (vgl. auch oben S. 878).

Als Oxydationsmittel, die man vorteilhaft bei Jodierungen mit freiem Jod verwendet, kommen hauptsächlich Jodsäure, Quecksilberoxyd, rauchende Schwefelsäure, Persulfate und Salpetersäure in Betracht. Natürlich setzt man diese Oxydationsmittel nur dann bei der Halogenierung mit elementarem Jod hinzu, wenn Wasserstoff durch das Halogen substituiert werden soll, wenn also das Auftreten von Jodwasserstoff zu erwarten ist.

1. Jod und Jodsäure.

Jodsäure wirkt auf Jodwasserstoff nach folgender Gleichung ein:

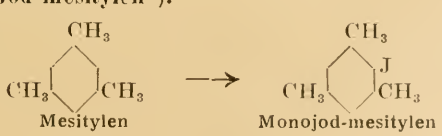
$$5\,HJ + HJO_3 = 6\,J + 3\,H_2O.$$

Es entsteht also neben Jod als einziges Reaktionsprodukt Wasser, so daß die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch den Zusatz des Oxydationsmittels kaum erschwert wird.

Erhitzt man Benzol, Jod und Jodsäure in zugeschmolzener Röhre auf 200—240°, so bildet sich hauptsächlich *Monojod-benzol*, daneben auch *Di-* und *Trijod-benzol*[3]).

Noch leichter scheint mit Jod und Jodsäure die Jodierung von alkylsubstituiertem Benzol zu erfolgen, z. B. von Mesitylen (1.3.5-Trimethylbenzol)[4]) und von Äthyl-benzol[5]).

Darstellung von Jod-mesitylen[5]):



Mesitylen — Monojod-mesitylen

[1]) Vgl. z. B.: Die Darstellung von Dijod-acetylen aus Acetylen, H. Biltz und E. Küppers, B. *37*, 4415 (1904); siehe auch H. Biltz, B. *30*, 1202 (1897).

[2]) Die Literatur über diese recht komplizierten, aber auch praktisch wichtigen Verhältnisse siehe in Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl. (1909), Bd. I, Abt. 2, S. 341—342.

[3]) A. Kekulé, A. *137*, 162 (1866).

[4]) A. Klages und C. Liecke, J. pr. [2], *61*, 311 (1900); C. *1900*, I, 1125.

[5]) A. Klages und W. Storp, J. pr. [2], *65*, 564 (1902); C. *1902*, II, 350.

Man versetzt 6 g Mesitylen mit 6 g Jod und 25 ccm Eisessig, fügt eine Lösung von 2 g Jodsäure in 5 ccm Wasser hinzu, erwärmt die Mischung unter lebhaftem Schütteln über freier Flamme ca. 15 Minuten, versetzt dann mit Wasser und Bisulfitlösung und kühlt das sich abscheidende farblose Öl mit Eis. Es erstarrt zu Krystallen, die man abfiltriert. Ausbeute: 10 g Jod-mesitylen.

Auf ähnliche Weise kann Tetronsäure (I) in ihr Monojod-Substitutionsprodukt (II) übergeführt werden[1]):

In manchen Fällen übt Jodsäure unerwünschte Nebenwirkungen aus. Sie führt z. B. in siedender wäßriger Lösung Malonsäure in *Di-* und *Trijod-essigsäure* über. Um *Dijod-malonsäure* zu erhalten, muß man in kalter ameisensaurer Lösung arbeiten.

Darstellung von Dijod-malonsäure[2]: $CH_2(COOH)_2 \rightarrow CJ_2(COOH)_2$. Man schüttelt 10 g feingepulverte Malonsäure mit 19,6 g feingepulvertem Jod, 6,8 g Jodsäure und 50 g Ameisensäure (spez. Gewicht 1,2) 48 Stunden in einer Stöpfselflasche auf der Maschine, saugt dann die entstandene krystallinische Ausscheidung scharf ab, wäscht sie mit wasserfreier Ameisensäure und trocknet auf Ton. Bei gelindem Erwärmen verdunstet das beigemengte Jod. Ausbeute: 16—20 g Dijod-malonsäure.

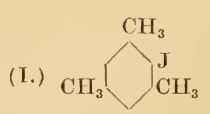
Aliphatische Aldehyde wurden in Übereinstimmung mit der an anderer Stelle (siehe S. 880 u. S. 883) entwickelten Theorie über die Einwirkung von Jod auf Aldehyde und Ketone auch bei Jodierung mit Jod und Jodsäure in α-Jod-aldehyde übergeführt. Propionaldehyd (I) gibt z. B. bei 14tägigem Stehen mit Jod und Jodsäure in alkoholischer Lösung α-Jod-propionaldehyd (II)[3]):

$$(I)\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow (II)\ CH_3 \cdot CHJ \cdot CHO.$$

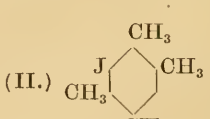
Die Phenoxy-essigsäuren werden bei der Jodierung mit Jod und Jodsäure in p-Stellung zur Oxy-essigsäuregruppe, und wenn diese besetzt ist, in o-Stellung dazu substituiert[4]).

2. Jod und Quecksilberoxyd.

Mit Hilfe eines Zusatzes von Quecksilberoxyd läßt sich z. B. Mesitylen in *Monojod-mesitylen*[5]) (I) überführen (siehe auch oben S. 885), ferner Durol (1,2,4,5-Tetramethyl-benzol) in *Monojod-durol* (1,2,4,5-Tetramethyl-6-jod-benzol[6])) (II):



Jod-mesitylen



Jod-durol

Auch in der Thiophengruppe hat diese Jodierungsmethode Anwendung gefunden.

---

[1]) L. Wolff und E. Fertig, A. *312*, 165 (1900).

[2]) R. Willstätter, B. *35*, 1377 (1902).

[3]) H. M. Dawson und J. Marshall, Soc. *105*, 386; C. *1914*, I, 1416. — Siehe aber auch P. Chautard, A. ch. [6], *16*, 156; vgl. C. *1888*, I, 851.

[4]) E. Mameli, E. Gambetta und G. Rimini, G. *50*, I, 166 (1920); C. *1920*, III, 279. [5]) A. Töhl, B. *25*, 1522 (1892).

[6]) A. Töhl, loc. cit.

Darstellung von α-Jod-thiophen[1]:

Man trägt in ein Gemisch von etwa 40 g gelbem Quecksilberoxyd und 25 g reinem Thiophen, das sich in einem mit weitem Steigrohr versehenen Kolben befindet, allmählich durch das Steigrohr Jod ein, saugt am Schluß der Operation vom Jodquecksilber ab, schüttelt mehrmals mit Äther aus und destilliert nach dessen Verdunsten den Rückstand im Vakuum. Das Jodquecksilber ist in Äther etwas löslich, übt aber bei der Destillation im Vakuum keine schädliche Wirkung aus. Unter 15 mm Druck geht das Jod-thiophen konstant bei 73° als wasserhelles Öl über. Ausbeute: 40 g Jod-thiophen = 64% der Theorie.

Acenaphthen wird durch Jod bei Gegenwart von gelbem Quecksilberoxyd in das bei 65,5° schmelzende Monojod-acenaphthen übergeführt[2]:

$$C_{12}H_{10} \rightarrow C_{12}H_9J.$$

3. Jod und rauchende Schwefelsäure.

(Iuvaltasches Halogenierungsverfahren)[3].

Rauchende Schwefelsäure oxydiert Jodwasserstoff zu Jod, indem sie selbst in Schwefeldioxyd übergeht. Man verwendet gewöhnlich eine Schwefelsäure von etwa 50% Anhydridgehalt, indem man die im Handel befindliche feste Pyroschwefelsäure von 80% Anhydridgehalt schmilzt und zu 100 Teilen der geschmolzenen Säure ca. 55 g käufliche konzentrierte Schwefelsäure setzt[4].

Nach diesem Verfahren werden z. B. die drei Phthalsäuren in *Tetrajod-phthalsäuren* übergeführt[4]. Wendet man die Methode auf Benzoesäure an, so entsteht unter Substitution der Carboxylgruppe (vgl. oben, S. 884) *Hexajod-benzol*:

$$C_6H_5 \cdot COOH + 6\,J + 6\,SO_3 = C_6J_6 + 3\,SO_2 + 3\,H_2SO_4 + CO_2.$$

Darstellung von Hexajod-benzol[5]. Man löst 3 g Benzoesäure in 30 g rauchender Schwefelsäure (über deren Gehalt siehe oben), erhitzt die Lösung auf 120° und trägt nach und nach, im Laufe von ungefähr ½ Stunde, 20 g Jod ein. Dann erhitzt man 6 Stunden auf 180°, gießt die Masse in kaltes Wasser, filtriert, trocknet und entfernt überschüssiges Jod durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Jodierte Benzoesäuren bringt man mittels Alkali in Lösung und krystallisiert das zurückbleibende Hexajod-benzol aus siedendem Nitrobenzol um.

Auch in der Chinolinreihe hat sich das Verfahren bewährt[6].

4. Jod und Persulfat.

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Persulfat meist leicht jodiert. So gelang es z. B., aus Dibenzyl (I) das s-Di-p-dijod-diphenyl-äthan (II) darzustellen[7]:

$$(I)\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow (II)\ J \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot J.$$

---

[1]) H. Thyssen (Th. Curtius), J. pr. *65*, 5 (1902); C. *1902*, I. 457.
[2]) H. Crompton und M. K. Harrison, Ch. Z. *34*, 1191 (1910).
[3]) Iuvalta, D. R. P. 50177: Friedländer, *2*, 93.
[4]) E. Rupp, B. *29*, 1627 (1896). [5]) E. Rupp, l. c., S. 1631.
[6]) Alb. Edinger und A. Schumacher, B. *33*, 2887 (1900).
[7]) K. Elbs und A. Zaroslawzew, J. pr. [2], *88*, 92 (1913); C. *1913*, II, 491.

5. Jod und Salpetersäure.

Bei der Verwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel ist zu beachten, daß neben der Jodierung auch Nitrierung und Oxydation der organischen Substanz in Frage kommt. Bei den niedrigen Kohlenwasserstoffen tritt fast nur Jodierung ein, während bei den höheren die Nitrierungsprodukte oft überwiegen. So wird Benzol in Monojod-benzol übergeführt, wobei als Nebenprodukt nur ganz geringe Mengen Trinitro-phenol entstehen, während Naphthalin neben Monojod-naphthalin recht beträchtliche Mengen Nitro-naphthalin gibt, und beim Anthracen lediglich Oxydation zu Anthrachinon eintritt[1]).

Die nitrierende Wirkung der Salpetersäure kann man dadurch zurückdrängen, daß man sie erst allmählich zu dem Reaktionsgemisch zugibt. Auf diese Weise kann man auch ohne erhebliche Nebenprodukte zum p-Dijodbenzol gelangen[2]).

Kapitel II.

Jodierung mit jodhaltigen Verbindungen.

Auch beim Jodieren mit **gebundenem** Jod kommen — ebenso wie bei den analogen Chlorierungs- und Bromierungsverfahren (vgl. S. 820 u. 864) — zunächst drei verschiedene Reaktionen, die zur Halogenierung führen, in Betracht:

I. die Anlagerung jodhaltiger Verbindungen an ungesättigte Körper (S. 888),
II. die Substitution von Wasserstoff durch Jod (S. 890ff.)
und III. die Substitution von Hydroxylgruppen durch das Halogen (S. 894ff.). Neu hinzu kommt:
IV. der Austausch von Chlor oder Brom gegen Jod (S. 896ff.).

I. Addition von jodhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper.

(Vgl. II. Bd., S. 768, 778 u. 818.)

Parallel der analogen Bromierungsmethode benutzt man zur Anlagerung von jodhaltigen Substanzen an mehrfache Bindungen fast ausschließlich Jodwasserstoff und unterjodige Säure, daneben aber auch Chlorjod.

1. Jodwasserstoff[3]).

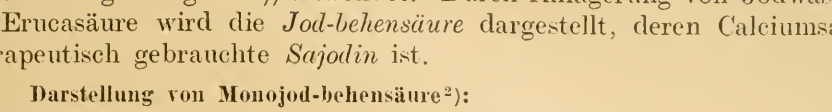
(Siehe II. Bd., S. 768 u. 818.)

Die Addition von Jodwasserstoff an ungesättigte Verbindungen tritt häufig leichter ein, als dieselbe Reaktion beim Brom- und Chlorwassserstoff (vgl. oben S. 832 u. 871). Meist arbeitet man mit wäßriger Jodwasserstoffsäure oder mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig. Auch kann man Jodwasserstoff in statu nascendi einwirken lassen, indem man z. B. Alkalijodid und Salzsäure (oder Eisessig, der mit Chlor-

[1]) R. L. Datta und N. R. Chatterjee, Am. Soc. *39*, 435; C. *1918*. I. 188.
[2]) R. L. Datta und N. R. Chatterjee, Am. Soc. *41*, 292; C. *1919*. III. 518.
[3]) Über die Darstellung gasförmigen Jodwasserstoffes siehe 1. Bd., 675.

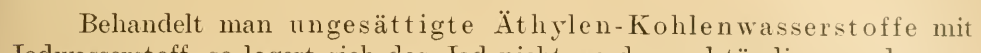
wasserstoff gesättigt ist[1])) anwendet. Durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Erucasäure wird die *Jod-behensäure* dargestellt, deren Calciumsalz das therapeutisch gebrauchte *Sajodin* ist.

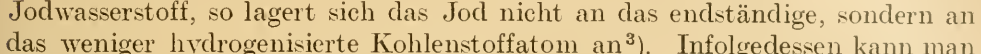
Darstellung von Monojod-behensäure[2]):



Man erhitzt 20 Teile Erucasäure mit einer bei niedriger Temperatur gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig, die 10—11 Teile HJ (etwas mehr als die berechnete Menge) enthält, im geschlossenen Rohr unter beständigem Schütteln einige Tage auf 60—70°, versetzt dann die Masse mit viel Wasser, reduziert das wenige freie Jod mit schwefliger Säure und kühlt die gesamte Flüssigkeit in Eis ab. Die Jod-behensäure erstarrt hierbei. Man filtriert sie ab, löst sie in Äther, schüttelt sie mit sehr verdünnter schwefliger Säure und destilliert den Äther ab.

Behandelt man ungesättigte Äthylen-Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoff, so lagert sich das Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisierte Kohlenstoffatom an[3]). Infolgedessen kann man durch folgende Reaktionsreihen von primären Alkoholen zu sekundären und tertiären Alkoholen gelangen:





2. Unterjodige Säure (HJO).

(Siehe II. Bd., S. 778—780.)

3. Chlorjod (ClJ).

Chlorjod findet in der Hauptsache Verwendung zur Addition an ungesättigte Fettsäuren bei der Bestimmung der „Jodzahl" der Fette, nach A. v. Hübl (1884). Die zu verwendende Chlorjodlösung wird hierbei wegen ihrer geringen Haltbarkeit erst kurz vor dem Gebrauch durch Zusammengeben von Lösungen von Quecksilberchlorid und Jod hergestellt, die entsprechend der Gleichung:

$$HgCl_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,JCl$$

reagieren[4]). Bei der Bestimmung selbst findet neben einer Anlagerung von Chlor und Jod gleichzeitig auch Substitution statt[5]).

Bezüglich der verschiedenen Abänderungen der Methode, insbesondere auch der Verwendung von Bromjod[6]) und der Übertragung auf andere Stoffe.

---

[1]) Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 187822: Friedländer. *8.* 968.
[2]) Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 180087: Friedländer. *8.* 962.
[3]) Vgl. z. B.: A. Michael, B. *39.* 2138 (1906).
[4]) Vgl. z. B. D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., 1918. S. 562. — Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910), S. XXXVI.
[5]) Siehe z. B. A. Grün. Ch. Z. *43.* 779 (1919).
[6]) Siehe z. B. D. Holde, Z. ang. *5.* 312 (1922).

wie Harze[1]) und Pfeffer[2]), sei auf die sehr ausgedehnte Literatur verwiesen[3]).

Über die Verwendung von Kaliumbromat zur Bestimmung der „Jodzahl" siehe auch bei Brom (S. 857).

II. Substitution von Wasserstoff durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen.

Von jodhaltigen Verbindungen dienen zum **direkten** Austausch von Wasserstoff gegen Jod hauptsächlich Chlorjod und Alkali-hypojodit, zum Ersatz der Diazoniumgruppe durch Jod (also zur **indirekten** Substitution von Wasserstoff durch das Halogen) Jodwasserstoff (oder evtl. Cuprojodid).

Das Jodieren mit Jodschwefel (Schwefeljodür: S_2J_2) ist bereits unter „Jodieren mit Jod in statu nascendi" behandelt worden (vgl. S. 879).

1. Chlorjod.

Von den Chlorjod-Verbindungen kann sowohl das Jod-**mono**chlorid (JCl) als auch das Jod-trichlorid (JCl_3) zum Austausch von Wasserstoff gegen Jod dienen. Man arbeitet gewöhnlich in Eisessiglösung oder wendet verdünnte Salzsäure als Lösungsmittel an.

Darstellung von Monochlorjod (JCl). *Man leitet einen trockenen Chlorstrom über Jod, bis das Gewicht des Jods um etwas weniger als die berechnete Menge zugenommen hat*[4]):

$$\underset{126{,}92}{J} + \underset{35{,}46}{Cl} = \underset{162{,}38}{JCl}.$$

Das Monochlorjod erstarrt beim Abkühlen nach kurzer Frist zu zollangen, hyazinthroten Nadeln.

Zum **Jodieren von Aminen** nach Michael und Norton[4]) erhitzt man die das Chlorjod enthaltende Flasche auf dem Wasserbade, leitet gleichzeitig einen kräftigen Luftstrom hindurch und führt diesen dann durch die Lösung des Amins in einer zweiten Flasche. Chlorjod scheint im Luftstrom unzersetzt überzugehen.

So erhält man z. B. *p-Jod-acetanilid*, wenn man Acetanilid in Eisessig löst, die Lösung mit einem Mol.-Gew. Chlorjod behandelt und die Mischung nach längerem Stehenlassen mit viel Wasser fällt[5]).

Auf gleichem Wege läßt sich essigsaures oder salzsaures Anilin in 2,4-*Dijod-*[6]) und 2,4,6-*Trijod-anilin*[7]) überführen.

In ähnlicher Weise kann p-Nitranilin jodiert werden.

Aus p-Amino-benzoesäure (I) entsteht in der Kälte bei Gegenwart von wenig kalter Salzsäure mit Dämpfen von Chlorjod 3-Jod-4-amino-

[1]) Siehe z. B. W. Vaubel, Ch. Z. *34*, 978 u. 1008 (1910).

[2]) Ch. Arragon, Ch. Z. *34*, 1040 (1910).

[3]) Vgl. z. B. Waller, Ch. Z. *19*, 1786 u. 1831 (1895). — J. J. A. Wijs, Z. ang. *11*, 291 (1898). — Hanus, Z. N. G. *4*, 931 (1901). — B. M. Margosches, R. Baru u. L. Wolf, Fr. *62*, 178 (1923). — Siehe auch D. Holde, l. c.

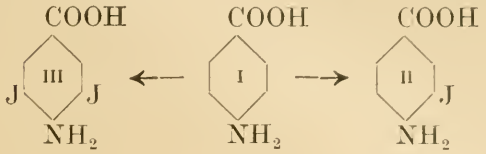
[4]) A. Michael und L. M. Norton, B. *11*, 108 (1878).

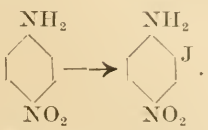
[5]) A. Michael und L. M. Norton, B. *11*, 108 (1878); hier findet sich auch eine Literaturzusammenstellung.

[6]) A. Michael und L. M. Norton, B. *11*, 109 (1878).

[7]) A. Michael und L. M. Norton, B. *11*, 111 (1878); vgl. auch J. Stenhouse, A. *131*, 213 (1865).

benzoesäure (II)[1]), während in der Wärme mit viel verdünnter Salzsäure und Chlorjod-dampf 3,5-Dijod-p-amino-benzoesäure (III) gebildet wird[2]):



Darstellung von o-Jod-p-nitranilin[3]):  . Man läßt in eine kalt

gesättigte Lösung von 10 g p-Nitranilin (1 Mol.) in Eisessig unter stetem Umrühren eine Lösung von 11,77 g Chlorjod (1 Mol.) in Eisessig eintröpfeln. Kurze Zeit darauf gießt man die Lösung in 1 l kochendes Wasser, kocht auf und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert das 2-Jod-4-nitro-anilin aus.

Arbeitet man mit mehr Chlorjod und in der Hitze, so erhält man *2,6-Dijod-4-nitro-anilin*[3]).

Ebenfalls mit Chlorjod in Eisessig gewinnt man Dijod-salicylsäure aus Salicylsäure[4]).

Mittels Jodmonochlorid in wässeriger Lösung läßt sich Dijod-guajacol-sulfosäure aus Guajacol-sulfosäure erhalten[5]).

Um Propionsäure (I) in ihr α-Jod-derivat (IV) überzuführen, stellt man zunächst mittels Phosphor-pentachlorids in Chloroformlösung das Propionsäure-chlorid (II) dar, das sich, ohne daß es isoliert zu werden braucht, mit Jod-monochlorid zu α-Jod-propionsäure-chlorid (III) umsetzt; dieses Säurechlorid wird ebenfalls nicht erst isoliert, sondern gleich mit Wasser zu *α-Jod-propionsäure* (IV) verseift[6]):

$$\underset{\text{(I.)}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{(II.)}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl} \rightarrow \underset{\text{(III.)}}{CH_3 \cdot CHJ \cdot COCl} \rightarrow \underset{\text{(IV.)}}{CH_3 \cdot CHJ \cdot COOH}$$

2. Alkali-hypojodit.

Frisch bereitete Lösungen von Jod in Alkalilauge führen Verbindungen von dem Typus: $CH_3 \cdot CO \ldots$ oder $CH_3 \cdot CHOH \ldots$ in *Jodoform* über, indem sich intermediär Trijod-Substitutionsprodukte bilden[7]) (vgl. auch S. 828 den analogen Prozeß der Chloroformdarstellung), z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,KOJ = CH_3 \cdot CO \cdot CJ_3 + 3\,KOH$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CJ_3 + KOH = CH_3 \cdot COOK + CHJ_3.$$

Diese Reaktion dient zum qualitativen Nachweis von Aceton, Äthylalkohol, Acetaldehyd usw. und läßt sich auch zur quantitativen Bestimmung u. a. von Alkohol, Aceton[8]), Milchsäure[9]), die zunächst

---

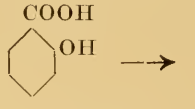
[1]) H. L. Wheeler und L. M. Liddle, Am. *42*, 441 (1909); C. *1910*, I, 528.
[2]) A. Michael und L. M. Norton, Am. *1*, 264 (1879).
[3]) C. Willgerodt und E. Arnold, B. *34*, 3344 (1901).
[4]) V. Cofman, G. *50*, II, 296 (1920); C. *1921*, I, 943.
[5]) R. B. Krauß und E. Crede, Am. Soc. *39*, 1431 (1917); C. *1918*, I, 22.
[6]) W. Sernow, B. *36*, 4393 (1903). [7]) A. Lieben, A. Spl. *7*, 218 u. 377 (1870).
[8]) J. Messinger, B. *21*, 3366 (1888).
[9]) E. Jerusalem, Bi. Z. *12*, 369 u. 379 (1908); C. *1908*, II. 1208 u. 1209.

zu Acetaldehyd oxydiert wird, verwerten[1]) (Liebens Jodoformreaktion). Vgl. S. 13.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Jodoform siehe die Literatur[2]).

Mittels frisch bereiteter Kalium-hypojoditlösung kann ferner in Salicylsäure 1 Atom Jod eingeführt werden.

Darstellung von 4-Jod-2-oxy-benzoesäure[3]) (Monojod-salicylsäure):



. Man trägt je 1 Mol. Jod und Salicylsäure in genügende Mengen mit Eis versetzter Kalilauge ein, mischt dann die beiden Lösungen miteinander und fügt Kalium-bisulfit hinzu. Beim Eingießen der Mischung in verdünnte und mit Eis versetzte Schwefelsäure scheidet sich Jod-salicylsäure weiß aus. Ohne den Bisulfitzusatz fällt gleichzeitig freies Jod aus.

Die Anwendung von Alkali-hypojodit zur Erzeugung nascierenden Jods siehe oben S. 878.

Alkali-hypojodit in statu nascendi dient im elektrolytischen Bade zur technischen Jodoformdarstellung (vgl. auch oben S. 829).

Elektrochemische Darstellung von Jodoform[4]). Man löst 50 Teile Jodkalium in ca. 300 Teilen Wasser und setzt zu dieser Lösung ca. 30 Teile **Alkohol** von 96%. Diese Lösung wird in einem Gefäß unter fortwährendem Einleiten von Kohlendioxyd in der Wärme elektrolysiert. Das Jodoform scheidet sich dann als krystallinisches Pulver ab. Zur Gewinnung von Jodoform in großen Krystallen löst man das Jodkalium in ca. 20%igem Alkohol und elektrolysiert wie angegeben.

Der Prozeß verläuft nach folgender Gleichung[5]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + 10\ J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7\ HJ.$$

Das wirksame Agens ist jedoch Alkali-hypojodit[6]):

$$C_2H_5 \cdot OH + 5\ HJO = CO_2 + CHJ_3 + 2\ HJ + 4\ H_2O.$$

Nebenreaktionen bestehen hauptsächlich in der Bildung von Jodat.

Um die Geschwindigkeit der Jodatbildung herabzusetzen und damit die Ausbeute an Jodoform beträchtlich zu erhöhen, setzt man einen Überschuß von Jodid und namentlich von Jodat hinzu[7]). Es ist ferner zweckmäßig, von vornherein reichliche Mengen Alkalicarbonat hinzuzufügen und bei 60—67° zu arbeiten[5]).

Nach Elbs und Herz[5]) wendet man am besten eine Anodenstromdichte von 1 Ampère auf 1 qdm an und elektrolysiert bei 60° eine Lösung von 5 g Soda, 10 g Jodkalium in 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser. Nach Foerster und Meves[5]) elektrolysiert man eine Mischung von 100 g Wasser, 5 g Soda, 16 g Jodkalium und 10 g Alkohol unter Durchleiten eines nicht allzu schwachen Kohlendioxydstromes durch die Lösung. Teeple[8]) schlug vor, **Aceton** an Stelle von Alkohol zu verwenden, da dieser erst zu Aldehyd oxydiert werden muß, während Aceton nicht oxydiert zu werden braucht. Er elektrolysierte eine Lösung von 25—30 g Jodkalium in 200—250 ccm Wasser und 2 ccm Aceton bei einer Stromdichte von 1—6 Ampère pro Quadratdezimeter und einer Temperatur von 25°.

---

[1]) Vgl. darüber Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 2. Aufl., 1909, S. 394.

[2]) Vgl. A. Pieroni und E. Tonnioli, G. *43*, II, 620; C. *1914*, I, 522. — A. Pieroni, G. *42*, I, 534; C. *1912*, II, 321.

[3]) Lassar-Cohn und F. Schultze, B. *38*, 3298 (1905).

[4]) Chem. Fbk. a. Akt. vorm. E. Schering, D. R. P. 29771; Frdl. I, 576; vgl. auch Th. Kempf, Engl. Pat. 8148 (1884).

[5]) K. Elbs und A. Herz, Z. El. *4*, 113 (1897/98); C. *1897*, II, 695. — F. Foerster und W. Meves, Z. El. *4*, 268 (1897/98) und J. pr. [2], *56*, 353 (1897).

[6]) O. Dony-Hénault, Z. El. *7*, 57 (1900/01).

[7]) O. Dony-Hénault, l. c. [8]) J. E. Teeple, Am. Soc. *26*, 170; C. *1904*, I, 995.

Ebenfalls Alkali-hypojodit in statu nascendi, aber auf rein chemischem Wege dargestellt, kann nach Suilliot und Raynaud[1]) zur Jodoformdarstellung dienen.

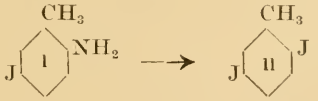
Hiernach geht man vom **Natrium-hypochlorit** aus, das sich mit Jodkalium zu Natrium-hypojodit und Chlorkalium umsetzt. Man fügt zu einer Lösung, welche 50 Teile Jodkalium, 6 Teile Aceton und 2 Teile Natriumhydrat in einem oder zwei Litern kaltem Wasser enthält, tropfenweise und unter Umschütteln eine verdünnte Lösung von unterchlorigsaurem Natrium. Das Jodoform scheidet sich sofort ab. Man fährt mit dem Zusatz von Natrium-hypochlorit so lange fort, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

3. Jodwasserstoffsäure.

Mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure gelingt fast stets der Ersatz der Diazogruppe in Diazoniumsalzen durch Jod, ohne daß man metallisches Kupfer oder Cuprohaloid anwenden müßte, wie es bei dem analogen Chlorierungs- und Bromierungsverfahren (vgl. oben S. 829 u. 867) notwendig oder doch wenigstens empfehlenswert ist.

Als Beispiel sei hier nur die

Darstellung von 2,5-Dijod-toluol (II) angeführt[2]). Man diazotiert ein Gemisch von 19 g 5-Jod-2-amino-toluol (I) (siehe S. 877), 100 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Wasser in der Kälte mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser, behandelt die filtrierte Lösung mit einer solchen von 38 g Jodkalium in 75 ccm Wasser, erwärmt, befreit das ausgeschiedene schwarze Öl mit etwas Natriumbisulfit von freiem Jod, extrahiert es mit Äther, destilliert mit Wasserdampf, läßt das übergegangene Öl erstarren und krystallisiert aus starkem Alkohol um. F. P. = 30—31°.



Im übrigen siehe hierüber das Kapitel „Diazogruppe", IV. Bd.

4. Jodsäure.

Mit Hilfe von Jodsäure gelingt die Überführung von Diacetyl-hydrochinon (I) in Dijod-chinon (II):

$$\underset{\text{(I.)}}{CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{(II.)}}{C_6H_2J_2O_2}.$$

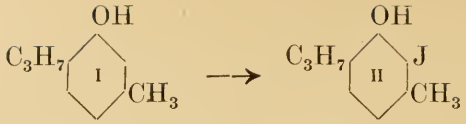
Darstellung von Dijod-benzochinon[3]). Man erwärmt 1 Teil Diacetyl-hydrochinon mit einer durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 1 Teil jodsaurem Kalium gelinde auf dem Wasserbade, bis der sich zunächst bildende bräunliche bis schmutzig-grüne Niederschlag in goldgelbe Blättchen übergegangen ist, filtriert ab und krystallisiert aus Alkohol um. F. P. = 157/9°.

5. Jodstickstoff

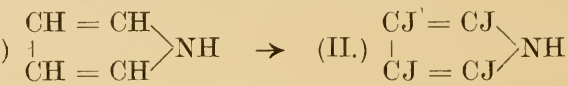
bzw. Jod in Gegenwart von Ammoniak.

Jodstickstoff hat sich als ausgezeichnetes Jodierungsmittel für Phenole und Nitrophenole erwiesen. Wegen der großen Explosivität läßt man ihn stets erst im Reaktionsgemisch entstehen, indem man zu der ammoniakalischen Lösung des Phenols Jodlösung zugibt. Auf diese Weise erhält man z. B. 6-Jod-thymol (II) aus Thymol (I)[4]):

[1]) H. Suilliot und H. Raynaud, Bl. *51*, 3; C. *1889*, I, 290.
[2]) H. L. Wheeler und L. M. Liddle, Am. *42*, 498; C. *1910*, I, 629.
[3]) K. Metzeler, B. *21*, 2554 (1888).
[4]) R. L. Datta und N. Prosad, Am. Soc. *39*, 441—56; C. *1918*, I, 188.

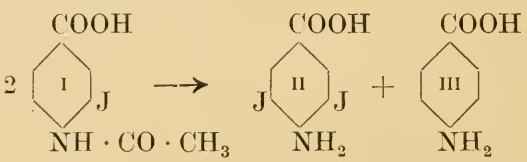


Pyrrol (I) geht bei diesem Jodierungsverfahren quantitativ in Tetrajodpyrrol (II) über, so daß das Verfahren zur jodometrischen Bestimmung von Pyrrol Verwendung finden kann[1]):



Die Ketone geben bei Behandlung mit Jodstickstoff meist mehr oder weniger Jodoform[2]).

Anhang: Als Jodierung mit jodhaltigen Verbindungen kann man schließlich auch eine eigentümliche Umwandlung ansehen, die 3-Jod-4-acetylamino-benzoesäure (I) bei der Verseifung mit konz. Salzsäure erleidet. Hierbei findet nämlich neben der Verseifung auch Reaktion zwischen zwei Molekülen der obigen Verbindung statt, indem das Jod aus einem Molekül in das andere übertritt, so daß äquivalente Mengen 3,5-Dijod-4-amino-benzoesäure (II) und p-Amino-benzoesäure (III) gebildet werden[3]):



III. Substitution von Hydroxylgruppen durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen.

Zum Austausch von **Hydroxyl** gegen Jod benutzt man meistens entweder Jodwasserstoff oder Phosphorjodid (bzw. ein Gemisch von Jod und Phosphor).

1. Jodwasserstoff.

Besonders die höheren Alkohole, ferner sekundäre und tertiäre Alkohole setzen sich gewöhnlich leicht mit Jodwasserstoff zu Jodalkyl und Wasser um. Man wendet den Jodwasserstoff entweder in gasförmigem Zustande[4]) oder in Form von rauchender Jodwasserstoffsäure[5]) an.

So geht z. B. n-Octylalkohol in *n-Octyljodid* über, wenn man trocknes Jodwasserstoffgas in den erwärmten Alkohol einleitet[6]):

$$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2J.$$

---

[1]) R. L. Datta und N. Prosad. Am. Soc. *39*, 441—56; C. *1918*, I, 188.

[2]) R. L. Datta und N. Prosad, l. c. — Siehe auch F. D. Chattaway und R. R. Baxter, Soc. *103*, 1986; C. *1914*, I, 359.

[3]) H. L. Wheeler und L. M. Liddle, Am. *42*, 441 (1909); C. *1910*, I, 528.

[4]) Über die Darstellung gasförmigen Jodwasserstoffes siehe 1. Bd., Seite 675. [5]) Vgl. z. B. C. Glaser, A. *147*, 95 (1868).

[6]) W. Möslinger, A. *185*, 55 (1877).

Ebenso erhält man *tertiäres Butyljodid*, wenn man Trimethyl-carbinol mit Jodwasserstoffgas sättigt[1]): $(CH_3)_3C \cdot OH \rightarrow (CH_3)_3C \cdot J$. Jedoch muß bei dieser Operation Erwärmung vermieden werden.

Über die gleichzeitig jodierende und reduzierende Einwirkung von Jodwasserstoff auf mehrwertige Alkohole siehe S. 12 (vgl. auch II. Bd., S. 188).

2. Phosphorjodid.

Von den Jodphosphor-Verbindungen dient ausschließlich das Phosphor-trijodid zum Ersatz von Hydroxyl oder Sauerstoff durch Jod. So können z. B. Säurejodide dargestellt werden durch Einwirkung von Jodphosphor auf das Anhydrid oder das Salz der betreffenden Säure, S. 735.

3. Phosphor und Jod.

In den meisten Fällen wendet man nicht fertiges Phosphorjodid zum Austausch von Hydroxylgruppen gegen Jod an, sondern ein Gemisch von Jod und rotem (oder gelbem) Phosphor. Man arbeitet gewöhnlich in der Weise, daß man Phosphor mit dem Alkohol übergießt und in das Gemisch dann allmählich fein zerriebenes Jod einträgt.

So wird z. B. *Jodäthyl* aus Äthylalkohol dargestellt[2]), ferner *Myricyljodid* aus Myricyl-alkohol.

Darstellung von Myricyljodid[3]). $CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot CH_2J$. Man erhitzt Myricyl-alkohol zusammen mit gewöhnlichem Phosphor im Ölbad auf 130 bis 140°, trägt in die Flüssigkeit so lange Jod in kleinen Portionen nach und nach ein, bis sich dauernd violette Dämpfe zu entwickeln beginnen, und erhitzt bei 140° noch so lange, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Dann kocht man die Schmelze mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol und darauf aus Petroläther um.

Bei der Jodierung mehrwertiger Alkohole nach dieser Methode gelingt es im allgemeinen, nur eine Alkoholgruppe, und zwar eine sekundäre, durch Jod zu ersetzen. Die übrigen Hydroxylgruppen werden zu Wasserstoff reduziert (vgl. II. Bd., S. 188, u. III. Bd., S. 12) oder unter Bildung von Doppelbindungen abgespalten. So wird z. B. Glycerin durch Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser (also durch Jodwasserstoffsäure in statu nascendi + Phosphor) in *Isopropyl-jodid* verwandelt[4]):

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3.$$

Behandelt man dagegen Glycerin (I.), das durch Eindampfen möglichst von Wasser befreit ist, mit Jod und Phosphor, so bildet sich in der Hauptsache Jodallyl (Monojod-propylen) (II.):

---

[1]) A. Butlerow, A. *144*, 5 (1867).

[2]) Vgl. Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 8. Aufl., (1908), S. 26; R. Rieth und F. Beilstein, A. *126*, 251 (1863).

[3]) C. Hell und C. Hägele, B. *22*, 503 (1889).

[4]) W. Markownikoff, A. *138*, 364 (1866). — Vgl. ferner: E. Erlenmeyer, A. *139*, 224 (1866); S. Zeisel und R. Fanto, Fr. *42*, 551 (1903).

Darstellung von Jodallyl[1]: (I.) $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH \rightarrow$ (II.) $CH_2 : CH \cdot CH_2J$. Man bringt zunächst in eine mit Wasser gut gekühlte Retorte, die mit einem aufrechtstehenden Liebigschen Kühler verbunden ist, 45 g zum Sirup eingedicktes Glycerin, gemischt mit 30 g fein gepulvertem Jod, gibt den in Stückchen zerteilten Phosphor (15—20 g) so zu, daß er vollständig von der Flüssigkeit bedeckt ist, und verschließt den Tubus sofort. Die Reaktion beginnt bald unter Feuererscheinung. Nach dem Erkalten destilliert man den Inhalt über freiem Feuer ab, befreit die untere Schicht, das Jodallyl, durch Schütteln mit Quecksilber vom ausgeschiedenen freien Jod und destilliert sogleich wieder ab. Ausbeute: 30 g.

Auf demselben Wege kann man vom Mannit zu *Monojod-hexan* (hauptsächlich *2-Jod-hexan*) gelangen[2]):

$$\underset{\text{Mannit}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{2-Jod-hexan (sekund. Hexyljodid)}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH}$$

IV. Substitution von Chlor oder Brom durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen.

Der Austausch von Chlor und Brom gegen Jod ist von großer praktischer Bedeutung in der präparativen Chemie. Denn einerseits ist die direkte Chlorierung oder Bromierung einer Substanz gewöhnlich leichter möglich als die direkte Jodierung, andererseits sind im allgemeinen Jod-Derivate weit reaktionsfähiger für weitere Umsetzungen als die entsprechenden Chlor- oder Brom-Derivate. Aus diesem Grunde steht man häufig vor der Aufgabe, einen zunächst chlorierten oder bromierten Körper in das parallele Jod-Derivat umzuwandeln, um dieses dann zu weiteren Reaktionen zu benutzen, die mit der ursprünglichen Halogenverbindung nicht oder nur schwierig ausführbar sind.

Zum Ersatz von Chlor oder Brom durch Jod dient ausschließlich Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze, namentlich Jodkalium und Jodnatrium.

1. Jodwasserstoff.

Um mittels Jodwasserstoffs an Kohlenstoff gebundenes Chlor durch Jod zu ersetzen, wendet man meist **konzentrierte wäßrige Jodwasserstoffsäure** an und erhitzt das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 140—150°[3]). In manchen Fällen genügt es, das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur zu schütteln. Ein Zusatz von amorphem Phosphor unterstützt die Umsetzung. Häufig geht die Reaktion gleich über den Jodkörper hinaus, und es resultiert die entsprechende halogenfreie Verbindung. Jodwaserstoff wirkt also in solchen Fällen als Dehalogenierungs- oder Reduktionsmittel (vgl. II. Bd., S. 294ff.). So wird z. B. Py-1-Chlorchinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° direkt in *Chinolin* übergeführt, ohne daß das intermediär entstehende *Jod-chinolin*

---

[1]) A. Claus, A. *131*, 59 (1864); vgl. auch A. Oppenheim, A. Suppl. *6*, 354 (1868). — J. Kanonnikoff und M. Saytzeff, A. *185*, 191 (1877). — J. W. James, A. *226*, 206 (1884). — R. L. Datta, Am. Soc. *36*, 1005; C. *1914*, II, 124.

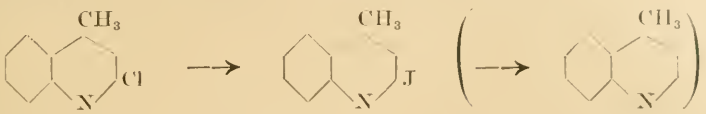
[2]) Vgl. A. Michael und R. N. Hartman, B. *40*, 142 (1907); P. Rasetti, Bl. [3], *33*, 691; C. *1905*, II, 298.

[3]) Vgl. z. B. P. Friedländer und A. Weinberg, B. *18*, 1531 (1885); W. Markownikoff, A. *301*, 186 (1898).

erhalten wird[1]). Das gleiche gilt für Chlorlepidin, das bei dreistündigem Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 170° direkt in *Lepidin* übergeht[2]). Jedoch ist es in diesen Fällen wie fast stets möglich, den Jod-Zwischenkörper zu isolieren (siehe unten).

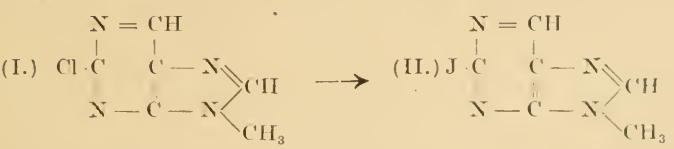
Beabsichtigt man die Dehalogenierung einer chlorhaltigen Substanz, so empfiehlt es sich trotzdem häufig, zunächst das entsprechende Jodderivat darzustellen, da sich dieses gewöhnlich auf beliebige Weise, z. B. mit Zinkstaub und Wasser, sehr glatt dehalogenieren läßt. Diese Verhältnisse sind speziell in der *Puringruppe*, z. B. für die Darstellung des *Purins* selbst nach Emil Fischer[3]), von großer praktischer Wichtigkeit.

Darstellung von α-Jod-lepidin[4]) (α-Jod-γ-methyl-chinolin):



Man erhitzt 1 g Chlor-lepidin[5]) mit 1 g Jodkalium, ½ g amorphem Phosphor und 10 ccm konstant siedender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 100°. Nach Beendigung der Reaktion fügt man so viel Wasser hinzu, daß die ausgeschiedenen Krystalle eben in Lösung gehen, und filtriert vom Phosphor ab. Das sich bald abscheidende schwer lösliche Jodlepidin-jodhydrat saugt man ab, wäscht es mit Wasser, setzt die Base mit Natronlauge in Freiheit und äthert sie aus.

Darstellung von 9-Methyl-2-jod-purin (II) aus 9-Methyl-2-chlor-purin (I)[6]):



Man übergießt das feingepulverte Chlor-purin mit der zwölffachen Gewichtsmenge farbloser Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,96, schüttelt die Masse, evtl. unter Zusatz von mehr Jodwasserstoffsäure, 6 Stunden bei 20—22°, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert nach einstündigem Stehenlassen bei 0° das Jodhydrat des Methyl-jod-purins ab. Die Base selbst wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt.

Häufig wird bei der Behandlung von mehrfach chlorierten Purinkörpern mit Jodwasserstoffsäure ein Teil des Chlors durch Jod, ein anderer Teil durch Wasserstoff ersetzt.

Zuweilen verwendet man auch gasförmigen Jodwasserstoff, um Chlor durch Jod zu verdrängen. Auf diesem Wege läßt sich z. B. die

Darstellung von Acetyljodid[7]) ($CH_3 \cdot CO \cdot J$) aus Acetylchlorid recht bequem bewerkstelligen. Man leitet in kaltes Acetylchlorid (8 g) die dreifache Menge trocknen Jodwasserstoff, destilliert das durch Jodausscheidung braun gefärbte Reaktionsgemisch, schüttelt das Destillat zur Entfernung des Jods mit Quecksilber und rektifiziert. Man erhält so 10 g (= 70% der Theorie) eines zwischen 105 und 108° siedenden Produktes.

Der umgekehrte Vorgang: **Ersatz von Jod durch Chlor** beim Behandeln eines Jodkörpers mit Chlorwasserstoff wurde von Flürscheim[8])

---

[1]) P. Friedländer und A. Weinberg, B. *18*, 1531 (1885).
[2]) L. Knorr, A. *236*, 99 (1886). [3]) Emil Fischer, B. *31*, 2561 (1898).
[4]) P. Friedländer und A. Weinberg, loc. cit.; H. Byvanck, B. *31*, 2153 (1898).
[5]) Vgl. L. Knorr, A. *236*, 97 (1886). [6]) Emil Fischer, B. *31*, 2571 (1898).
[7]) H. Staudinger und E. Anthes, B. *46*, 1417 (1913).
[8]) B. Flürscheim, J. pr. [2], *68*, 316 (1903).

beobachtet. Kocht man β-Jod-propionsäure (I) mit alkoholischer 1%iger Salzsäure, so bildet sich neben *β-Jod-propionsäure-äthylester* (II) auch etwas *β-Chlor-propionsäure-äthylester* (III):

$$\underset{\text{(I.)}}{CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{(II.)}}{CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{(III.)}}{CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5}$$

2. Jodwasserstoffsaure Salze.

Von den Salzen der Jodwasserstoffsäure benutzt man zum Austausch von Chlor oder Brom gegen Jod meist das Jodkalium oder das Jodnatrium[1]). In einzelnen Fällen wurden auch andere Salze, z. B. Lithiumjodid[2]), Calciumjodid[3]), Borjodid[4]), Magnesiumjodid[5]) und Aluminiumjodid[6]) angewendet.

Eingehende Versuche über den Austausch von Halogen zwischen organischen Halogenverbindungen und Halogenmetallen haben Lothar Meyer und Mitarbeiter[7]) durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich zur Einführung von Jod in organische Verbindungen an Stelle von Chlor und Brom (sowie auch von Brom statt Chlor) besonders die Jodide (bzw. Bromide) der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie die von Aluminium, Mangan und Cobalt eignen; umgekehrt verhalten sich Kupfer, Silber, Quecksilber, Zinn, Blei, Arsen und Antimon, während Zink, Cadmium, Thallium, Wismut, Eisen und Nickel Umsetzungen in beiden Richtungen geben[8]).

Über den Einfluß der organischen Verbindung auf die Umsetzung ist besonders zu bemerken, daß fast ausschließlich Halogen in aliphatischen oder in Seitenketten aromatischer Verbindungen in Frage kommt, wogegen Halogen, das sich im Kern aromatischer Körper befindet, im allgemeinen nicht in Reaktion tritt[9]).

Tauscht man Chlor oder Brom gegen Jod nur zu dem oben (S. 896) erwähnten Zweck aus, die Halogenverbindung glatt weiter umsetzen zu können, so braucht man in solchen Fällen — ähnlich wie bei der Dehalogenierung mit Jodwasserstoff (siehe oben S. 896) — nicht immer den Jodkörper zu isolieren; es genügt häufig, dem Gemisch, das die gechlorte oder bromierte Substanz und die betreffende andere Reaktionskomponente enthält, etwas Jodkalium hinzuzusetzen, das dann als Zwischenreaktionskatalysator wirkt (Verfahren von Wohl, siehe unten).

a) Kaliumjodid.

Man arbeitet mit Jodkalium meist in wäßriger Lösung, oder — bei flüssigen oder unzersetzt schmelzenden Substanzen — ganz ohne Lösungs-

[1]) W. H. Perkin und B. F. Duppa, A. *112*, 125 (1859).

[2]) M. Lantenois, Ch. Z. *37*, 848 (1914) u. C. *1913*, II, 27.

[3]) P. van Romburgh, R. *1*, 151 (1882) u. B. *16*, 392 (1883); C. *1883*, 87; vgl. auch H. Spindler, A. *231*, 257 (1885). [4]) H. Moissan, C. r. *113*, 19; C. *1891*, II, 369.

[5]) F. Bodroux und F. Taboury, C. r. *144*, 1216 und Bl. [4]. *1*, 909; C. *1907*, II, 387 u. 1689.

[6]) Siehe z. B.: C. Kerez, a. a. O. und P. de Boissieu, Bl. *49*, 16 (1887); C. *1888*, I, 141.

[7]) R. Brix, A. *225*, 146 (1884); hier auch Zusammenstellung der älteren Literatur. — B. Köhnlein, A. *225*, 171 (1884). — H. Spindler, A. *231*, 257 (1885). — C. Kerez, A. *231*, 285 (1885).

[8]) B. Köhnlein, l. c., S. 194. [9]) H. Spindler, l. c., S. 282.

mittel. Bisweilen operiert man auch in alkoholischen Lösungen; jedoch ist Jodkalium in Alkohol — im Gegensatz zu Jodnatrium — schwer löslich.

100 g absoluter Methylalkohol lösen bei 19,5° 16,5 g Jodkalium; 100 g absoluter Äthylalkohol lösen bei 20,5° 1,75 g Jodkalium[1]).

In neuerer Zeit haben auch Aceton und andere Ketone, wie Methyläthylketon, Diäthyl-keton und Acetessigester als Lösungsmittel bei der Umsetzung von organischen Chlor- und Bromverbindungen mit Alkalijodiden mit gutem Erfolg Anwendung gefunden[2]). Hierbei fallen die bei Verwendung von Alkohol auftretenden Nebenreaktionen[3]) fort (vgl. aber auch S. 882).

Erhitzt man Benzoylchlorid mit Jodkalium, so destilliert *Benzoyljodid* über[4]). Ebenso geht Glykol-chlorhydrin in *Glykol-jodhydrin* über, wenn man ersteres mit feingepulvertem Jodkalium zu einem dünnen Brei anrührt und das Gemisch unter öfterem Umrühren im Wasserbade erhitzt[5]):

$$CH_2OH \cdot CH_2Cl \rightarrow CH_2OH \cdot CH_2J.$$

Gibt man zu Monochlor-aceton eine konzentrierte wäßrige Lösung von Jodkalium und dann so viel Methylalkohol, daß eine homogene Lösung entsteht, so scheidet sich bei 24stündigem Stehen der Mischung quantitativ *Monojod-aceton* als schweres braunes Öl ab[6]).

Ferner lassen sich *α-Jod-fettsäuren* leicht aus den α-Chlor- oder α-Bromfettsäuren mittels Jodkaliums gewinnen.

Darstellung von α-Jod-essigsäure[7]: $CH_2Cl \cdot COOH \rightarrow CH_2J \cdot COOH$. Man erwärmt Monochlor-essigsäure mit 1 Mol. Kaliumjodid in wäßriger Lösung ca. 2 Stunden auf 50°, entfärbt die durch Jod braune Lösung mit schwefliger Säure, äthert aus, schüttelt den Ätherextrakt ½ Stunde mit Calciumchlorid und dunstet dann den Äther sogleich ab. Den krystallinisch erstarrenden Rückstand krystallisiert man aus sehr wenig Wasser oder viel Petroläther um.

Das bereits erwähnte Wohlsche Verfahren (siehe oben) kann z. B. dazu dienen, β-Chlor-propionacetal in *β-Cyan-propionacetal* (γ-Cyanbutyracetal) umzuwandeln[8]).

$$(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl \rightarrow [(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J] \rightarrow (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN.$$

Man löst das Chlorprodukt in Alkohol, fügt Cyankalium und Jodkalium hinzu und erhitzt die Mischung 20 Stunden am Rückflußkühler. Ausbeute: 60% der Theorie. Ohne Jodkalium werden unter den gleichen Bedingungen nur etwas über 20% der Theorie erhalten.

---

[1]) C. A. Lobry de Bruyn, R. *11*, 112 (1892); Ph. Ch. *10*, 782 (1892); B. *26*, 268 (1893). — Über die Löslichkeit von Jodkalium und anderen Salzen in Methylalkohol vgl. auch: M. Centnerszwer, Z. ph. C. *72*, 431 (1910).

[2]) Knoll u. Co., D. R. P. 230172; Ch. Z. *35*, Ref. 79 (1911).

[3]) Siehe z. B. R. Brix, A. *225*, 153 (1884).

[4]) J. Liebig und F. Wöhler, A. *3*, 266 (1832).

[5]) R. Demuth und Victor Meyer, A. *256*, 28 (1889).

[6]) R. Scholl und G. Matthaiopoulos, B. *29*, 1558 (1896).

[7]) Vgl. E. Abderhalden und M. Guggenheim, B. *41*, 2853 (1908).

[8]) A. Wohl, B. *39*, 1951 (1906); vgl. auch A. Wohl, K. Schäfer und A. Thiele, B. *38*, 4157 (1905).

Auch die Phenylester der α-Jod-isovaleriansäure lassen sich durch Umsetzung mit Jodkalium aus den α-Brom-isovaleriansäure-estern gewinnen[1]).

b) Natriumjodid.

Mit Jodnatrium arbeitet man gewöhnlich in alkoholischer, bisweilen auch in eisessigsaurer oder acetoniger[2]) Lösung. Die Löslichkeit des Jodnatriums in Methyl- und Äthylalkohol übertrifft die des Jodkaliums bedeutend (vgl. oben S. 899).

100 g absoluter Methylalkohol lösen bei 22,5° 77,7 g Jodnatrium; 100 g absoluter Äthylalkohol lösen bei 22,5° 43,1 g Jodnatrium[3]).

Mit methylalkoholischer Natriumjodidlösung kann z. B. Methylchlorid quantitativ in *Methyljodid*, Methylenchlorid in *Methylenjodid* umgewandelt werden[4]).

Auch Glykol-chlorhydrin[5]) (Äthylen-chlorhydrin) (siehe oben S. 899) und Propargylbromid[6]) ($CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot Br$) tauschen ihr Halogen bei der Behandlung mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung leicht gegen Jod aus.

Ferner läßt sich nach derselben Methode z. B. *Benzoyl-ε-jodamylamin* aus dem entsprechenden Chlorkörper darstellen[7]):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot J.$$

In Eisessiglösung kann *Monojod-behensäure* (vgl. S. 889) aus Monobrom-behensäure mittels Jodnatriums gewonnen werden.

Darstellung von Monojod-behensäure[8]). $C_{21}H_{42}Br \cdot COOH \rightarrow C_{21}H_{42}J \cdot COOH$. Man schüttelt 300 Teile Brom-behensäure, 500 Teile Eisessig und 300 Teile Jodnatrium bei etwas erhöhter Temperatur kräftig, versetzt dann die Reaktionsmasse mit Wasser, nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf, entfärbt die ätherische Lösung mit schwefliger Säure und wäscht bis zum Verschwinden der Jodreaktion mit Wasser. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Jod-behensäure als rein weiße Masse.

Die Wechselzersetzung zwischen organischen Chlor- oder Bromkörpern mit Jodnatrium in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel liefert bei bequemer Handhabung oft bessere Ausbeuten, als wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet. Ferner hat das Verfahren den Vorzug, daß Aceton auch gegenüber solchen Substanzen, die mit dem Hydroxylwasserstoff des Alkohols reagieren, oft indifferent ist[9]).

Wasserfreies Jodnatrium löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Aceton. Man kann normale (d. h. 15%ige) Lösungen herstellen, die unbegrenzt haltbar sind.

Bringt man eine solche Lösung mit der Acetonlösung einer geeigneten Chlor- oder Bromverbindung zusammen, so erfolgt mehr oder weniger schnell, oft momentan, die Ausscheidung von Chlor- bezw. Bromnatrium; in der Lösung

---

[1]) R. Berendes und Farben-Fabr. vorm. Baeyer u. Co., Amer. Pat. 994494; Ch. Z. *35*. Ref. 414 (1911). [2]) O. Diels und M. Reinbeck, B. *43*, 1274 (1910).

[3]) C. A. Lobry de Bruyn, R. *11*, 112 (1892); Ph. Ch. *10*. 782 (1892); B. *26*, 268 (1893).

[4]) L. Henry, Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique [3], *19*, 348; B. *24*, Ref. 74 (1891). [5]) L. Henry, Bull. de l'Ac. roy. de Belgique [3], *18*, 182; B. *24*, Ref. 75 (1891).

[6]) L. Henry, B. *17*, 1132 (1884).

[7]) J. v. Braun und A. Steindorff, B. *38*. 174 (1905).

[8]) Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 186214; Frdl. *8*, 963.

[9]) O. Diels und M. Reinbeck, a. a. O. — H. Finkelstein, B. *43*. 1528 (1910). — Knoll u. Co., D. R. P. 230172; Ch. Z. *35*, Ref. 79 (1911). — D. R. P.-Anmeldung, K. 38507, Kl. 120.

befindet sich dann das entsprechende Jodid oder dessen Umwandlungsprodukte. Man kann die Reaktion allgemein zum **Nachweis austauschfähigen Chlors oder Broms** benutzen (vgl. den zweiten Teil, Kap. 12, S. 902).

Primäre Alkylbromide reagieren mit Jodnatrium am leichtesten, schwerer die sekundären, am schwersten die tertiären (umgekehrt wie mit Wasser). Bromide reagieren stets schneller als die entsprechenden Chloride.

Die Methode eignet sich in präparativer Hinsicht besonders zur Gewinnung von primären Alkyljodiden, von α-jodierten Ketonen und Säuren sowie deren Derivaten, und von Benzyljodid und seinen Substitutionsprodukten.

Nicht anwendbar ist das Verfahren bei Verbindungen mit reaktionsträgem Halogen, ferner bei den Säurechloriden und in den Fällen, wo die entstehende Jodverbindung unbeständig ist und zum Zerfall unter Jodabspaltung neigt (siehe darüber Kapitel 14, S. 909).

Darstellung von Isoamyl-jodid aus Isoamyl-bromid[1]**:**

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \xrightarrow{NaJ} (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2J$$

Man kocht 15 g Isoamyl-bromid mit 100 ccm einer 15%igen Lösung von Natriumjodid in Aceton 1 Stunde, destilliert dann ca. zwei Drittel des Acetons ab und gießt den Rückstand in Wasser. Das schwere Öl wird abgelassen, durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreit und durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute: 16,5 g Amyljodid = 85% der Theorie.

Als Beispiel für den Ersatz von Chlor durch Jod mit Hilfe anderer Jodmetalle sei nur kurz die Umsetzung zwischen Manganjodür und Propylchlorid angeführt.

Darstellung von Propyljodid[2]**:** Man erhitzt 3 g Manganjodür, das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von frisch gefälltem Mangansulfid und Jod gewonnen wird, mit 1,5 g Propylchlorid im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 145—150° und fraktioniert das bei 101° übergehende Propyljodid.

V. Substitution anderer Gruppen durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen.

Die Arbeitsweise bei dem Ersatz einer Aminogruppe durch Jod erhellt aus dem folgenden Beispiel.

Darstellung von 2,4-Dichlor-1-jodbenzol (II) aus 2,4-Dichlor-anilin (I)[3]**:**

Man verreibt 50 g der Base mit einem Gemisch von 50 g konzentrierter Salzsäure und 50 g Wasser, versetzt unter Eiskühlung und ständigem Umrühren langsam mit der berechneten Menge Natriumnitrit, filtriert nach einiger Zeit ab und fügt zu dem Filtrat eine Lösung von 53 g Jodkalium in 150 g Wasser. Nach Vollendung der Reaktion übersättigt man mit Natronlauge und destilliert das sich abscheidende dunkle Öl mit Wasserdampf über. Reinigung durch Lösen in Äther und Destillation über Ätzkali. Ausbeute: ca. 70%.

Im übrigen sei bezüglich des Ersatzes von Wasserstoff durch Jod über die Amino- und Diazoverbindung auf S. 893 verwiesen.

[1]) H. Finkelstein, B. *43*, 1531 (1910). [2]) B. Köhnlein, A. *225*, 187 (1884).
[3]) C. Willgerodt und M. Böllert, B. *43*, 2612 (1910).

Zweiter Teil.

Qualitative und quantitative Bestimmungsmethoden für organisch gebundenes Halogen.

Kapitel 12.

Qualitativer Nachweis von Halogen in organischen Substanzen.

Nachtrag zu I. Bd., S. 5 u. 6ff.

1. *Während im allgemeinen chlorhaltige organische Substanzen, wie Chloroform, mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Chlorsilber geben, reagieren manche aliphatische Brom- und Jodverbindungen mit Silbernitrat.* Äthylbromid setzt sich z. B. in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat bei Siedehitze leicht zu *Äthylnitrat* und Bromsilber um:

$$C_2H_5 \cdot Br + AgNO_3 = C_2H_5 \cdot NO_3 + AgBr.$$

Die analoge Reaktion tritt mit Äthyljodid sogar schon in der Kälte ein (vgl. S. 144):

$$C_2H_5 \cdot J + AgNO_3 = C_2H_5 \cdot NO_3 + AgJ.$$

Dagegen wirkt Silbernitrat auf eine alkoholische Lösung von Äthylchlorid selbst beim Kochen nicht ein. Ebensowenig reagiert im allgemeinen aromatisch gebundenes Halogen mit Silbernitrat; dieses kann mithin in manchen Fällen zur **Unterscheidung leicht und schwer beweglichen Halogens** dienen.

Für denselben Zweck: Nachweis austauschfähigen Chlors und Broms[1]) läßt sich nach Finkelstein[2]) die Umsetzung von Chlor- und Bromkörpern mit Jodnatrium in acetoniger Lösung (vgl. S. 900, 910 u. 921) verwerten. Gibt eine organische Halogenverbindung mit dem Reagens einen Niederschlag (evtl. ist Kochen notwendig), so kann man mit Bestimmtheit daraus schließen, daß sie das Halogen an einfach gebundenem Kohlenstoff trägt, während das Ausbleiben der Reaktion ziemlich sicher aussagt, daß das Halogen an doppelt gebundenem Kohlenstoff resp. am aromatischen Kern haftet. Doch sind im letzteren Fall Täuschungen nicht ganz ausgeschlossen, da auch einige Verbindungen der erstgenannten Klasse sehr träge reagieren.

Halogen an mehrfach gebundenem Kohlenstoffatom reagiert auch in der aliphatischen Reihe im allgemeinen recht schwer[3]).

2. *Zu der Prüfung auf Halogen durch die Flammenreaktion am Kupferdraht (Methode von Beilstein*[4]) (I. Bd., S. 5) *ist noch folgendes zu bemerken.*

a) *Um das* fast stets auftretende *gelbe Natriumlicht,* das die Grünfärbung — namentlich im Beginn des Versuches — verdecken kann, *auszuschalten.*

---

[1]) Siehe auch: Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig (1902) Veit & Co., Bd. II, 1, S. 117.

[2]) H. Finkelstein, B. *43*, 1529 (1910).

[3]) Siehe z. B.: O. Diels und M. Reinbeck, B. *43*, 1271 (1910).

[4]) F. Beilstein, B. *5*, 620 (1872).

betrachtet man zweckmäßig die Flamme (wie beim Flammennachweis auf Kalium) durch ein Kobaltglas.

b) Daß *auch manche halogenfreien Substanzen* (Oxy-chinoline) *die Flamme grün färben können*, haben Nölting und Trautmann[1]) festgestellt. Auch nach E. Erlenmeyer und Hilgendorff[2]) kann die Reaktion mit der Kupferoxydperle leicht zu Fehlschlüssen Anlaß geben, da chlorfreies Kupfercarbonat, das sich je nach der Art des Erhitzens aus organischen Körpern mit dem Kupferoxyd leicht bilden kann, gleichfalls die Flamme grün färbt.

Ferner färbt auch Cyankupfer die Flamme grün[3]). Dies dürfte der Grund sein, daß manche stickstoffhaltige Körper die Beilsteinsche Reaktion geben, z. B.: Harnstoff, Sulfo-harnstoff, Rhodan-ammonium, Picolinsäure, Chinolinsäure, α-Methyl-picolinsäure, Dipicolinsäure, α-Oxynicotinsäure-methylester, Chinaldinsäure, Nicotinsäure.

Oxy-chinolin gibt sogar auf dem Platindraht bei Abwesenheit von Kupfer eine grüne Flammenfärbung[3]).

Ähnliche Beobachtungen machte Vaubel[4]) beim Verbrennen von Speck. Kokosnußblättern, Süßrahmbutter und Schweineschmalz, so daß man also bei der Bewertung der Beilsteinschen Reaktion sehr vorsichtig sein muß[5]).

c) Eine kleine *Modifikation der Beilsteinschen Probe zum Nachweis von Halogen in flüchtigen Substanzen* gab H. Erdmann[6]) an. Danach läßt man zunächst die von dem porösen Kupferoxyd aufgesogene organische Flüssigkeit abbrennen und bringt dann das Kupferoxyd, das nun kupferchlorürhaltig ist, noch einmal in die Flamme, die dann stark grün gefärbt erscheint.

3. Während bei der Beilsteinschen Probe nicht leicht festzustellen ist, ob die Flammenfärbung von Chlor, Brom oder Jod herrührt, wurde von Guareschi[7]) und fast gleichzeitig von Denigès[8]) eine für Brom spezifische Farbenreaktion mitgeteilt. Diese besteht in einer schönen, intensiven Blauviolettfärbung, die eine mit Natriumbisulfit oder Schwefeldioxyd entfärbte Fuchsinlösung 1 : 1000 („Schiffsches Aldehydreagens") durch die geringsten Spuren elementaren Broms erfährt, wobei sich wahrscheinlich blauviolettes Tetrabrom-fuchsin ($C_{20}H_{17}Br_4N_3O$) bildet. Man setzt entweder die auf Brom zu prüfende Lösung direkt zu dem Reagens, oder man tränkt mit diesem einen Papierstreifen, den man in ein Reagensglas oder ein Kölbchen hängt, worin sich die Lösung befindet; die beim Erhitzen entweichenden Bromdämpfe färben dann das Papier. Auf diese Weise geben noch 0,02 ccm einer wässerigen Bromlösung 1 : 1000, also 0,02 mg Br. eine deutliche Färbung.

Die Methode eignet sich besonders gut zum Nachweis von Brom im tierischen Organismus, namentlich auch da, wo außerdem Jod in großen Mengen vorhanden ist.

---

[1]) E. Nölting und E. Trautmann. B. *23*, 3664 (1890).

[2]) Emil Erlenmeyer und G. Hilgendorff. B. *43*, 956 (Fußnote 1) (1910).

[3]) H. Milrath, Ch. Z. *33*, 1249 (1909).

[4]) W. Vaubel, Ch. Z. *34*, 685 (1910).

[5]) Vgl. aber auch: J. F. Sacher, Ch. Z. *34*, 823 (1910).

[6]) H. Erdmann, J. pr. [2], *56*, 36 (1897).

[7]) J. Guareschi, Fr. *52*, 451 u. 543 (1913). — Vgl. aber auch: G. Scheuing u. O. Schaaff, B. *56*, 1588 (1923).

[8]) G. Denigès, C. r. *155*, 721 (1912); C. *1912*, II. 2144. — Siehe aber: Scheuing u. Schaaff, l. c., S. 1591.

Nachweis von Brom im Harn. Man dampft den Harn zur Trockne, macht mit Natronlauge alkalisch, glüht, laugt die Asche mit siedendem Wasser aus, dampft die Lösung ab und prüft den Rückstand nach Übergießen mit ein wenig 25%iger Chromsäurelösung in einem kleinen Kölbchen mit dem Reagenspapier, das man unter Erwärmen in den Kolbenhals hängt.

Auf dieselbe Weise gibt z. B. noch 0,0001 g Eosin (= 0,00004 g Br) sehr scharf die charakteristische Färbung. Ebenso reagieren flüchtige Bromkörper, ferner Chlor-brom- und Jod-bromverbindungen. Schwer oxydierbare Substanzen werden direkt mit kryst. Chrom-trioxyd und einem Tröpfchen Wasser behandelt. Statt mit Chromsäurelösung kann man das Brom auch nach der Methode von Messinger[1]) durch Erhitzen der Substanz mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure im Reagensglase in Freiheit setzen.

4. In ähnlicher Weise wie fuchsinschweflige Säure kann Hydrostrychnin als Reagens zum Nachweise von Brom dienen[2]). Die Farbreaktion (purpurrot) tritt noch bei Anwesenheit von 0,01 mg Brom bzw. 0.005 mg Strychnin ein.

5. Nach Vaubel[3]) prüft man organische Substanzen in einfacher Weise auf Halogen, indem man das Material im Reagensrohr mit konz. Schwefelsäure erhitzt und den entweichenden Halogenwasserstoff durch einen mit Silbernitrat benetzten Glasstab oder — im Falle von Fluor — mit einem paraffinierten Uhrglase, auf das ein Kreuz geritzt ist, nachweist[4]).

Flüchtige organische Substanzen, die brennbar sind, kann man auf Halogen prüfen, indem man sie anzündet und die entweichenden Dämpfe auf dieselbe Weise mit Silbernitrat auf Halogenwasserstoff prüft[3]). Ist das Material an sich nicht brennbar, so mischt man es zuvor mit einer halogenfreien brennbaren Substanz. Nach diesem Verfahren ist z. B. Tetrachlor-kohlenstoff in Benzin sehr leicht feststellbar.

Kapitel 13.

Quantitative Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen.

Nachtrag zu I. Bd., S. 56—70, 117, 162, 163, 165, 212.

1. Marcusson und Döscher[5]) gestalteten das Verfahren von Hempel-Graefe[6]) zur einfachen und eleganten Bestimmung von Schwefel so um, daß es auch für die quantitative Bestimmung des Halogengehaltes organischer Körper brauchbar ist.

Nach diesem Verfahren füllt man eine abgewogene Menge Substanz in ein mit Watte gefüttertes Platingefäß, dessen Seitenwände mit feinen Löchern versehen sind, ein, hängt dann das so beschickte Platingefäß in einer mit Sauerstoff gefüllten und mit 100 ccm 10%iger halogenfreier Natron-

[1]) J. Messinger, B. *21*, 2918 (1888).
[2]) G. Denigès, Bl. [4], *9*, 542 (1911); Ch. Z. *35*, R. 137 (1911); C. *1911*, II. 233.
[3]) W. Vaubel, Ch. Z. *38*, 1037 (1914).
[4]) Verfahren nach Vaudam; Nachweis von Fluor im Wein: A. Kickton und W. Behnke, Z. N. G. *20*, 193 (1910); Ch. Z. *34*, Ref. 619 (1910).
[5]) J. Marcusson und H. Döscher, Ch. Ztg. *34*, 417 (1910).
[6]) E. Graefe, Z. ang. *17*, 616 (1904).

lauge beschickten Glasflasche an deren Stopfen mittels eines Drahtes auf und verbrennt durch Anzünden der Watte die Substanz. Die Flasche wird dabei für den Fall einer Explosion von einem Sicherheitsdrahtnetz umgeben. Nach etwa einstündigem Stehen des Reaktionsproduktes spült man den Inhalt der Flasche in ein Becherglas und reduziert etwa gebildete Chlorate zu Chloriden mit einem geeigneten Reduktionsmittel, z. B. mit gepulverter Devardascher Legierung (50 Teile Kupfer, 45 Teile Aluminium und 5 Teile Zink) durch einige Minuten währendes Erwärmen. Dann wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, filtriert und in üblicher Weise mit Silbernitrat gefällt oder titriert (I. Bd., S. 67ff.). Hinsichtlich der experimentellen Einzelheiten bei der Ausführung des Verfahrens von Marcusson und Döscher sei auf die Originalarbeit verwiesen.

2. Ebenfalls auf einer Reduktions-Dehalogenierung durch Metall und Titration des entstandenen Halogenwasserstoffs beruht das folgende Verfahren:

Halogenbestimmung nach Monthulé [1]. Man versetzt die Lösung der Substanz mit einem bestimmten Volum Silbernitratlösung bekannten Gehaltes, fügt Salpetersäure und reines Zink hinzu, wodurch infolge Reduktion Halogenwasserstoff gebildet wird, füllt nach vollkommener Lösung des Zinkes zu einem bestimmten Volum auf, filtriert und titriert in einem aliquoten Teil das überschüssige Silber zurück.

3. Auf Ablösung von organisch gebundenem Halogen mittels katalytischer Reduktion gründet sich eine elegante quantitative Halogenbestimmung, die sich des kolloidalen Palladiums in Form von palladiniertem Calciumcarbonat bedient:

Halogenbestimmung nach Busch und Stöve [2]. Man nimmt die Substanz (ca. 0,2 g) je nach Löslichkeit in 20—100 ccm Alkohol (evtl. auch Pyridin oder Alkohol und Aceton) auf, fügt 10 ccm einer 10%igen alkoholischen Kalilauge (frisch bereitet), sowie 1 g palladiniertes Calciumcarbonat hinzu und schüttelt das Gemisch in einer mit sorgfältig gewaschenem Wasserstoff gefüllten und mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat verbundenen Schüttelflasche (Abb. im Original). Die Reaktion ist im allgemeinen in 5—30 Minuten beendet. Am Schluß filtriert man vom Calciumcarbonat ab, dampft den Alkohol ab, säuert nach Entfernung der organischen Substanz mit Salpetersäure an, fällt das Halogen in bekannter Weise als Halogensilber und bestimmt das Halogen volumetrisch nach Volhard. Brom und Jod sind so durchweg leichter ablösbar als Chlor.

Statt Palladium ist für den gleichen Zweck auch Nickel als Katalysator anwendbar, wie durch zahlreiche Analysen bewiesen wurde [3].

Am besten bedient man sich aber fein verteilter oder auf indifferenten Stoffen (Baryumsulfat) niedergeschlagener Metalle, deren Trennung vom Reaktionsgemisch durch einfaches Filtrieren möglich ist, und arbeitet in Gegenwart von Alkalien oder Carbonaten, um den entstehenden Halogenwasserstoff sogleich zu entfernen [4]. Bei folgender Arbeitsweise erhält man am schnellsten und bequemsten gute Resultate.

Halogenbestimmung nach Rosenmund und Zetzsche [5]. Man löst die abgewogene Analysensubstanz (0,1—0,2 g) in 20 ccm Lösungsmittel (Alkohol, Alkohol-Wasser), meist

---

[1]) Monthulé, Ann. Chim. analyt. *17*, 133 (1912); Ch. Z. *36*, Ref. 339 (1912).

[2]) M. Busch und H. Stöve, B. *49*, 1063 (1916) und Z. ang. *27*, III. 432 (1914). — Vgl.: W. Borsche und G. Heimbürger, B. *48*, 452, 850 (1915).

[3]) C. Kelber, B. *50*, 305 (1917).

[4]) K. W. Rosenmund und F. Zetzsche, B. *51*, 578 (1918).

[5]) Rosenmund und Zetzsche, a. a. O., S. 581.

unter Zusatz von Alkali, gibt sie in einen kleinen Rundkolben von ca. 100 ccm Fassungsvermögen, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist, durch dessen eine Öffnung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis kurz über den Boden geht und dessen andere Öffnung mit einem kurzen, außen zur Kapillare ausgezogenen Glasrohr versehen ist, um einen geringen Überdruck zu erzeugen und einen Substanzverlust durch einen zu lebhaften Gasstrom zu vermeiden, und fügt dazu ca. 0,5 Palladium-Baryumsulfat oder Nickel aus Nickelcarbonat. Man spült mit etwas Wasser nach und leitet einen mäßig schnellen Wasserstoffstrom unter Schütteln hindurch. Nach 15 bis 20 Minuten ist bei den meisten Halogenverbindungen die Reaktion beendet, und man kann nach Abfiltrieren des Katalysators, Auswaschen und evtl. Ausäthern auf eine der üblichen Arten das Halogen bestimmen.

4. Das Halogenbestimmungsverfahren von Baubigny und Chavanne[1]), wonach aus der organischen Substanz mittels konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat die Halogene frei gemacht werden (Bd. I, S. 61 u. 70), wurde von Emde[2]) ausführlich beschrieben und von Thies[3]) einer Arbeit über die gleichzeitige Bestimmung der Halogene zugrunde gelegt. Das Schwefelsäure-Verfahren von Vaubel und Scheurer[4]) (Bd. I, S. 69) ist einfacher, weil hierbei Kaliumbichromat entbehrlich ist, und darum wertvoller, eignet sich aber nicht zur Trennung des Jods von den übrigen Halogenen, wie die Methode von Baubigny und Chavanne[5]).

5. Nach der Methode von Stepanow[6]) lassen sich die Halogene in organischen Substanzen in der Weise quantitativ bestimmen, daß man sie in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium dehalogeniert und das gebildete Halogennatrium mit Silbernitratlösung titriert[7]):

$$R \cdot Hlg + C_2H_5 \cdot OH + Na_2 = R \cdot H + NaHlg + C_2H_5 \cdot ONa.$$

Das Verfahren wurde von Maryott[8]), sowie von Walker und Mc. Rae[9]) nachgeprüft und festgestellt, daß sich nur mit Kalium statt mit Natrium befriedigende Resultate ergeben[10]).

Halogenbestimmung nach Maryott[8]). Man übergießt die Substanz in einem Erlenmeyer-Kolben mit 10—15 ccm eines Gemisches von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen thiophenfreien Benzols, gibt dann die 10fache Menge von Kalium in kleinen Stücken hinzu, erwärmt kurze Zeit unter Rückfluß, fügt, wenn die Hauptreaktion vorüber ist, noch etwas Alkohol hinzu und erwärmt unter beständigem Umschütteln weiter bis zum Verschwinden des gesamten Kaliums. Nun gibt man Silbernitrat im Überschuß hinzu, läßt auf 50—60° abkühlen, verdünnt mit kaltem Wasser, säuert mit Salpetersäure schwach an und bestimmt den Silberüberschuß titrimetrisch nach Volhard.

6. Die Methode von Seeker und Mathewsen[11]) beruht auf der Oxydation des Jods durch Kaliumpermanganat zu Jodsäure (HJO_3). Das Verfahren ist auch bei Gegenwart der Halogene Chlor und Brom, die in flüchtige

[1]) H. Baubigny und G. Chavanne, C. r. *136*, 1197 (1903); Ch. Z. *27*, 555 1903). — Dieselben. C. r. *138*, 85 (1904); C. *1904*, I, 609 u. 1294.

[2]) H. Emde, Ch. Z. *35*, 450 (1911).

[3]) F. A. Thies, Ch. Z. *38*, 115 (1914); C. *1914*, I, 1375.

[4]) W. Vaubel und O. Scheurer, Ch. Z. *30*, 167 (1906); C. *1906*, I, 1044.

[5]) Vgl. W. Vaubel, Ch. Z. *38*, 1037 (1914); C. *1915*, I, 1226.

[6]) A. Stepanow, B. *39*, 4056 (1906).

[7]) C. W. Bacon, Am. Soc. *31*, 49 (1909); Ch. Z. *33*, Ref. 121 (1909).

[8]) C. H. Maryott, Ch. N. *103*, 1 (1911); Ch. Z. *35*, Ref. 82 (1911).

[9]) W. O. Walker und J. A. Mc. Rae, Am. Soc. *33*, 598 (1911); Ch. Z. *35*, Ref. 353 (1911).

[10]) Vgl. A. Gutbier, Ch. Z. *36*, 94 (1912).

[11]) A. F. Seeker und W. E. Mathewsen, Ch. Z. *34*, 575 (1910). — Dieselben, Ch. N. *103*, 61 (1911); Ch. Z. *35*, Ref. 123 (1911).

Verbindungen übergehen, anwendbar und gibt sehr genaue Resultate. Es bewährte sich bei der Analyse von Erythrosin, das nach der Cariusschen Methode (vgl. I. Bd., S. 57) zu niedrige Jodwerte gab, während das Liebigsche Verfahren mit Kalk, Natronkalk usw. (vgl. I. Bd., S. 64) namentlich bei vielen Bestimmungen zu umständlich schien.

Nach der neuen Permanganatmethode wird nach der Oxydation der voluminöse Mangan-Niederschlag abfiltriert und die gebildete Jodsäure, nachdem etwa vorhandene Chlor- oder Bromverbindungen durch Abdampfen entfernt sind, zu Jod reduziert und dieses direkt bestimmt. Verbindungen wie Jodoform werden vor Anwendung der Methode zunächst verseift.

Um nach dieser Methode z. B. kleine Mengen in den Flüssigkeiten des Organismus zu bestimmen, verfährt man, wie folgt:

Jodbestimmung nach Bernier und Péron[1]). Man bringt die Flüssigkeit mit Pottasche zur Trockene, löst, filtriert, wäscht mit Kochsalzlösung und befreit durch Oxydation mit Kaliumpermanganat von Stickstoffverbindungen, wobei gleichzeitig das Jod in Jodsäure übergeht. Dann zerstört man das überschüssige Permanganat mit Alkohol, gibt Chlorammonium und Essigsäure hinzu, kocht, kühlt ab, versetzt mit Essigsäure und Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Die gefundene Jodmenge ist durch 6 zu teilen:

$$5\,KJ + KJO_3 + 6\,CH_3 \cdot COOH = 6\,J + 6\,CH_3 \cdot COOK + 3\,H_2O.$$

7. Auf die Halogenbestimmungen nach Cappenberg[2]) (Zersetzung der Substanz mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge) und nach Reid[3]) (Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom und Auffangen des Halogens in einem erwärmten Gemisch von Silber und Silberoxyd) sei hier nur hingewiesen.

8. Das von Volhard angegebene Verfahren der Halogenbestimmung in organischen Substanzen, wonach diese durch Verschmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen werden (siehe I. Bd., S. 66), eignet sich u. a. zur **Bestimmung von Jod in tierischen Geweben,** z. B. in der Schilddrüse, Speicheldrüse usw.

a) Nach Baumann[4]) zerkleinert man die getrockneten Drüsen gut, übergießt sie (in der Regel 1 g der gepulverten Drüse) in einem Silbertiegel (von 60—80 ccm Inhalt) mit ca. 5 ccm Wasser, setzt 2—2,5 g reines Ätznatron hinzu und erhitzt vorsichtig, bis völlige Verkohlung eingetreten ist und keine brennbaren Gase mehr entweichen. Dann wird die Flamme entfernt und ca. 1—1,5 g feingepulverter Salpeter hinzugefügt, wodurch die Verbrennung der Kohle in wenigen Sekunden bewirkt wird. Man löst die abgekühlte Masse in ca. 50 ccm Wasser, filtriert, säuert das gut gekühlte Filtrat mit Schwefelsäure (1 : 4) an und schüttelt mit 10 ccm Chloroform gut durch. In gleich großen und gleich weiten Cylindern wird die Färbung der erhaltenen Chloroformlösung verglichen mit derjenigen eines gleichgroßen Volumens Chloroform, welches das aus einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt abgeschiedene Jod enthält.

Bei dieser Arbeitsweise wird die Gefahr vermieden, daß ein Teil des ausgeschiedenen Jods weiter zu Jodat oxydiert wird und so der Beobachtung entgeht.

---

[1]) R. Bernier und G. Péron, Journ. Pharm. Chim. [7]. *4*, 151 u. *3*. 242 (1911): Ch. Z. *35*, Ref. 602 u. 213 (1911).

[2]) H. Cappenberg, Pharm. Ztg. *56*, 677 (1911): Ch. Z. *35*, 999 (1911): C. *1911*. II, 900 u. 1376.

[3]) E. Emmet Reid, Am. Soc. *34*, 1033: C. *1912*. II, 1149.

[4]) E. Baumann, H. *22*, 2 (1896/97): vgl. E. Baumann und E. Roos, H. *21*, 489 (1895/96); C. *1896*. I, 1005.

Jedoch empfiehlt es sich nach Riggs[1]), an Stelle von Chloroform Tetrachlorkohlenstoff zum Ausschütteln des Jods anzuwenden, ferner durch nachträgliche Reduktion evtl. gebildetes Jodat in Jod zurückzuführen. Als Reduktionsmittel eignet sich am besten die Devardasche Legierung (59% Aluminium, 39% Kupfer, 2% Zink). Wegen der Einzelheiten in der praktischen Ausführung der Methode vergleiche man die Originalabhandlungen.

b) **Bestimmung des Jodgehaltes der Schilddrüse** nach der Ned. Pharmacopee IV, modifiziert von Groll und Keulemans[2]). Man glüht das gepulverte Material mit einem Gemisch von Natrium- und Kaliumcarbonat, kocht die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, säuert mit Schwefelsäure an, setzt 2 Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu, extrahiert mit Chloroform und titriert die Chloroformlösung nach Zusatz von etwas Natriumbicarbonat mit Natriumthiosulfat.

c) Nach Neuberg[3]) kommt bei der zwecks Jodbestimmung häufig angewandten Veraschung organischer Substanzen mit Soda und Salpeter, Lösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure und Destillation mit Eisenchlorid dadurch ein Fehler zustande, daß bei Behandlung von Nitraten und Nitriten mit Salzsäure Stickoxyde und deren Chloride, sowie freies Halogen entweichen und in der Vorlage aus dem Jodkalium das Jod in Freiheit setzen. Daraus folgt, daß nur mit Ätzkali verascht werden muß und daß Nitrate oder Nitrite nicht zugegen sein dürfen.

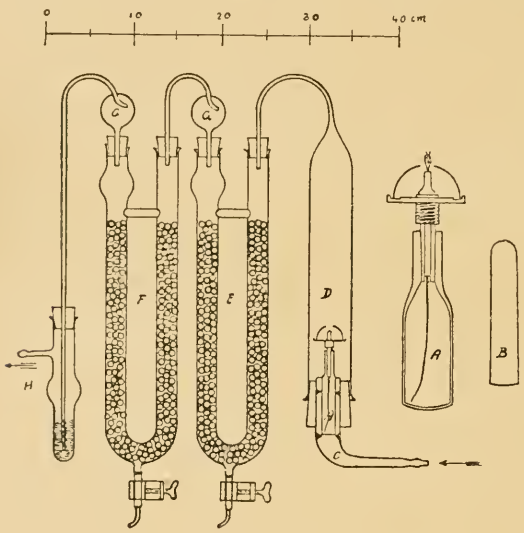


Abb. 33.
Halogenbestimmung nach Rübke.

9. Zur Bestimmung von Brom neben Jod in der Schilddrüse u. dgl. wurde das folgende Verfahren vorgeschlagen.

Brombestimmung nach Labat[4]). Man trocknet die Organe, pulvert, verascht mit dem fünffachen Gewicht bromfreier gebrannter Magnesia und zieht mit Wasser aus. Dann destilliert man das Jod mit Eisenalaun ab, filtriert den Rest, oxydiert mit Schwefelsäure und Kaliumchromat und bestimmt das Brom mit Fluorescein kolorimetrisch. Auf diese Weise lassen sich noch 0,03 mg Brom nachweisen.

10. Für die Bestimmung von Halogen, im besonderen von Chlor, in organischen Substanzen, soweit sie in entsprechenden Lösungsmitteln löslich sind, hat Rübke[5]) die folgende Methode ausgearbeitet.

Im Prinzip besteht das Verfahren darin, daß die Lösung der abgewogenen Menge Substanz in Benzaldehyd oder einem Gemisch von Benzaldehyd und 95%-igem Spiritus in einem Lämpchen verbrannt wird. Die Verbren-

[1]) L. W. Riggs, Am. Soc. *31*, 710; C. *1909*, II, 861; vgl. L. W. Riggs, Am. Soc. *32*, 692; Ch. Z. *34*, Rep. 349 (1910).

[2]) J. Temminck Groll und N. Keulemans, Pharm. Weekblad *51*, 267; C. *1914*, I, 1511. [3]) C. Neuberg, Bi. Z. *27*, 261; C. *1910*, II, 1062.

[4]) A. Labat, Bl. [4], *9/10*, 393 (1911); Ch. Z. *35*, Ref. 361 (1911).

[5]) K. Rübke, Z. ang. *36*, 156 (1923).

nungsgase werden durch zwei mit Glasperlen und $^1/_{50}$-normaler Kalilauge beschickte U-Röhren gesaugt. Der hier absorbierte Halogenwasserstoff wird dann titrimetrisch bestimmt.

In der Figur (Abb. 33) bezeichnet *A* das Lämpchen, *B* eine aufgeschliffene Kappe, *D* den Verbrennungscylinder, *E* und *F* die U-Röhren. Das mit Wasser gefüllte Gläschen *H*, das mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wird, dient lediglich zur Kontrolle der Gasblasen; der Stutzen *C* wird durch ein kurzes Schlauchstück mit einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche verbunden, an die ein in die Außenluft reichendes Glasrohr angeschlossen ist. Im übrigen sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

11. Gautier und Clausmann[1]) haben ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Fluor in pflanzlichen und tierischen Organen ausgearbeitet, das vom Veraschen der Substanz in Gegenwart von Kalk ausgeht (I. Bd., S. 64). Bezüglich aller Einzelheiten sei auf die angegebenen Literaturstellen verwiesen (vgl. auch I. Bd., S. 70).

12. Über die quantitative Bestimmung von Fluor in Weinen haben Kickton und Behnke[2]) berichtet (Verfahren von Treadwell und Koch)

Dritter Teil.

Dehalogenieren im engeren und weiteren Sinne.

Kapitel 14.

Eliminierung von Halogen aus organischen Verbindungen.

(Dehalogenieren im **engeren** Sinne.)

1. a) *Entzieht man einer mehrfach, an benachbarten Kohlenstoffatomen halogenierten organischen Substanz ihren Halogengehalt, ohne daß ein anderes Element oder eine Atomgruppe an die Stelle des Halogens tritt, so gelangt man zu ungesättigten Verbindungen, z. B.:*

$$\underset{\text{Butadien-tetrabromid (1,2,3,4-Tetrabrom-butan)}}{CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br} \xrightarrow{Zn + \text{Alkohol}^3)} \underset{\text{Butadien}}{CH_2 : CH \cdot CH : CH_2}.$$

Diese Reaktionen, die zur Gewinnung von Olefinen aus Olefindibromiden und von Diolefinen aus Olefin-tetrabromiden dienen, werden als Reduktionsvorgänge aufgefaßt. Sie sind daher im Kapitel „Reduktion", Gruppe XV, 2 (II. Bd., S. 301ff.) beschrieben.

Hier sei ergänzend die Darstellung von *Dichlor-äthylen* (II) aus Tetrachlor-äthan (I) (Acetylen-tetrachlorid) erwähnt:

$$\text{(I.)}\ CHCl_2 \cdot CHCl_2 \rightarrow \text{(II.)}\ CHCl : CHCl.$$

Diese Dehalogenierung wird mittels **fein verteiltem Zink** ausgeführt.

---

[1]) A. Gautier und P. Clausmann, C. r. *154*, 1469; C. *1912*, II, 280. — Dieselben, Ch. Z. *36*, 1002, 1060, 1088 (1912).

[2]) A. Kickton und W. Behnke, Z. N. G. *20*, 193 (1910); Ch. Z. *34*, Ref. 619 (1910). [3]) Joh. Thiele, A. *308*, 339 (1899).

Elektrochemische Darstellung von Dichlor-äthylen aus Tetrachlor-äthan[1]. Statt mit dem teuren Zinkstaub arbeitet man technisch im elektrolytischen Bade, indem man aus einer Chlorzinklösung bei hoher Stromdichte das Zink in pulverig-schwammiger Form bei Gegenwart von Tetrachlor-äthan zur Abscheidung bringt. Anoden- und Kathodenraum sind durch ein Ton-Diaphragma getrennt. Im Kathodenraum befindet sich das Gemenge von Chlorzinklösung und Tetrachlor-äthan und ein Kupferdraht als Elektrode. Der Anodenraum enthält ebenfalls eine Chlorzinklösung und als Elektrode ein Platindrahtnetz. Die Elektrolyse wird bei so hoher Temperatur (über 55°) ausgeführt, daß das gebildete Dichlor-äthylen abdestilliert. Das gleichzeitig im Anodenraum entwickelte Chlor wird in eine mit gelöschtem Kalk beschickte Vorlage geleitet. Ausbeute an Dichlor-äthylen fast quantitativ.

(Über die **Darstellung von Tetrachlor-äthan** aus Acetylen und Chlor mit Hilfe von Antimon-pentachlorid siehe S. 818.)

b) Zu den organischen Verbindungen, die je ein Halogenatom an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, gehören auch α-halogenierte Säurehaloide. Angehörige dieser Körperklasse gehen bei Halogenentziehung (z. B. mittels Zink in indifferenten Lösungsmitteln) in die sog. Ketene über[2]). Aus α-Brom-propionsäure-bromid (I) läßt sich z. B. Methylketen (II) darstellen[3]):

$$\text{(I.)}\ CH_3 \cdot CH_2Br \cdot COBr \rightarrow \text{(II.)}\ CH_3 \cdot CH = CO.$$

Im übrigen siehe R. Stoermer, II. Bd., S. 806—807 und Jul. Schmidt, III. Bd., S. 447, unter „Ketene".

2. Eine eigenartige Dehalogenierung tritt gelegentlich ein, wenn man eine Chlor- oder Bromverbindung mit Jodnatrium in das entsprechende Jodderivat überführen will (vgl. S. 896); nach Finkelstein[4]) geschieht dies in der Regel dann, wenn an dem Kohlenstoffatom, welches das Halogen trägt, mehrere Carbonyl-, Carboxyl- oder Phenylgruppen stehen, ferner stets bei den 1,2-Dijodiden (vgl. auch I. Bd., S. 303). In erster Phase findet Ersatz von Chlor oder Brom durch Jod statt; das entstandene Jodid verliert aber sofort Jod, und es bildet sich eine neue Kohlenstoffbindung, entweder innerhalb des Moleküls (*Dehalogenierung unter Bildung einer Doppelbindung oder unter intramolekularem Ringschluß*) oder zwischen den Resten zweier getrennter Moleküle (*Dehalogenierung unter Kondensation*, siehe S. 913 u. S. 920).

So wird z. B. *Äthylen* aus Äthylenbromid und Jodnatrium (in acetoniger Lösung, vgl. S. 900) erhalten:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Äthylenbromid}}{CH_2Br \cdot CH_2Br} + 2\,NaJ = CH_2J \cdot CH_2J + 2\,NaBr.$$

$$\text{II.}\quad CH_2J \cdot CH_2J = \underset{\text{Äthylen}}{CH_2 : CH_2} + J_2.$$

α, β-Dibrom-propionsäure (I) wird durch Jodkalium in Acrylsäure (II) übergeführt[5]):

---

[1]) P. Askenasy und C. Vogelsohn, Z. El. *15*, 773 (1909). — Vgl.: Konsortium f. elektrochem. Ind., Nürnberg, D. R. P. 216070 u. 217554: Ch. Z. *33*, Ref. 647 (1909) u. *34*, Ref. 108 (1910).

[2]) Siehe z. B.: H. Staudinger, Ch. Z. *35*, 216 (1911). — H. Staudinger, K. Clar, E. Ott, O. Kupfer, K. Clar und E. Czaks, B. *44*, 1619, 1623, 1633, 1639, 1640 (1911). [3]) H. Staudinger, W. Kever u. J. Mayer, B. *44*, 541 (1911).

[4]) H. Finkelstein, B. *43*, 1530 (1910).

[5]) E. Biilmann, Rec. *36*, 313 (1917); C. *1918*, I, 1148.

$$\underset{\text{(I.)}}{CH_2Br \cdot CHBr \cdot COOH} + 3\,KJ = \underset{\text{(II.)}}{CH_2 : CH \cdot COOH} + 2\,KBr + KJ_3.$$

Ebenso kann u. a. *Zimtsäure* aus ihrem Dibromid (I) und *Fumarsäure* aus Dibrom-bernsteinsäure (II) gewonnen werden:

I. $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$[1])

II. $COOH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH : CH \cdot COOH$

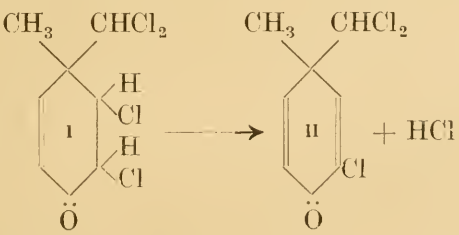
3. *Entzieht man einer einfach oder mehrfach halogenierten organischen Substanz ihren Halogengehalt in der Weise, daß man Halogenwasserstoff abspaltet, so erhält man ebenfalls ungesättigte Verbindungen, z. B.:*

$$\underset{\text{Acetylen-tetrachlorid}}{CHCl_2 \cdot CHCl_2} \xrightarrow{\text{Kalk}^{2})} \underset{\text{Trichlor-äthylen}}{CHCl : CCl_2}$$

$$\underset{\text{Pentachlor-äthan}}{CHCl_2 \cdot CCl_3} \xrightarrow{AlCl_3{}^{3})} \underset{\text{Perchlor-äthylen}}{CCl_2 : CCl_2}$$

$$\underset{\substack{\text{Norm. Butyljodid}\\ \text{(1-Jod-butan)}}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J} \xrightarrow{\text{Alkohol. Kali}^{4})} \underset{\text{Norm.-(1-}\alpha\text{-)-butylen}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2}$$

Durch Verreiben mit Methylalkohol und Zutropfenlassen von verdünnter Natronlauge bis zur Lösung oder durch Kochen mit einem Gemisch von Kaliumacetat und Eisessig wird 5,6-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-2-on-4 (I) mit fast quantitativer Ausbeute in 5-Chlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2,5-on-4 (II) übergeführt[5]):



Zu den Stoffen, welche aus organischen Halogenverbindungen leicht Halogenwasserstoff abspalten, gehören auch starke Tertiärbasen, z. B. Pyridin und Chinolin. Hierbei entstehen meistens Körper ungesättigten Charakters, indem, wie in den bisher betrachteten Fällen, Halogen und Wasserstoff von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen abgespalten werden. Läßt man aber die Basen auf Halogenfettsäuren einwirken, so kann das Wasserstoffatom auch der Carboxylgruppe entnommen werden, und es tritt gleichzeitig Substitution durch die erwähnten Basen ein, indem Körper von Betaincharakter entstehen[6]), wie z. B. bei der Einwirkung von Pyridin auf Monochlor-essigsäure[7]).

Carbonsäurechloride reagieren mit starken tertiären Aminen in hydroxylfreien Lösungsmitteln nur dann unter Abspaltung von Chlorwasser-

[1]) Vgl. E. Biilmann, Rec. *37*, 245 (1917); C. *1918*. I, 1149.
[2]) Konsortium f. elektrochem. Industrie, D. R. P. 171900; C. *1906*. II, 571. J. Klimont, Ch. Z. *46*, 521 (1922).
[3]) A. Mouneyrat, Bl. [3], *19*, 182; C. *1898*, I, 883.
[4]) A. und M. Saytzeff, J. pr. [2], *3*, 88 (1871).
[5]) K. Auwers, B. *45*, 788 (1911). [6]) Vgl. O. Lutz, B. *43*, 2636 (1910).
[7]) E. v. Gerichten, B. *15*, 1251 (1882).

stoff und Bildung von Ketenen, wenn sich in der Nähe der Carboxylgruppe ein leicht bewegliches Wasserstoffatom befindet (vgl. S. 447: Jul. Schmidt, „Ketene"). Ähnlich scheinen sich Sulfochloride (I) zu verhalten, indem sie in „Sulfene" (II) übergehen:

$$\text{(I.)}\ R_2CH \cdot SO_2Cl \rightarrow \text{(II.)}\ R_2C : SO_2.$$

Jedoch sind die Sulfene sehr unbeständig, so daß sie schwer als solche zu fassen sind. Benzyl-sulfochlorid (I) geht z. B. bei der Entziehung von Halogenwasserstoff unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Stilben (II) über[1]):

$$2\,\underset{\text{(I.)}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl} \rightarrow [2\,C_6H_5 \cdot CH = SO_2] \rightarrow [2\,C_6H_5 \cdot CH =] + 2\,SO_2$$
$$\rightarrow \underset{\text{(II.)}}{C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5}$$

Auf die Abspaltung von Halogenwasserstoff gründet sich eine der gebräuchlichsten Darstellungsmethoden ungesättigter Verbindungen. Diese Art des „Dehalogenierens" ist daher im Kapitel „Doppelte und dreifache Bindung" behandelt worden (II. Bd., S. 744—746 u. S. 808—811).

Sehr unerwünscht ist häufig die leichte Abspaltbarkeit von Halogenwasserstoff bei den halogenhaltigen aliphatischen Lösungsmitteln (vgl. S. 791 u. S. 819), worauf bei deren Gebrauch u. U. zu achten ist[2]).

4. Entzieht man einer Substanz mit der Atomgruppierung —CHOH —CHHalg— („Chlor-" und „Bromhydrine") ihren Halogengehalt in der Weise, daß man (durch Behandlung mit Alkalilauge) Halogenwasserstoff abspaltet, so gelangt man zu Verbindungen, die ein Brückensauerstoffatom zwischen zwei benachbarten und unter sich verbundenen Kohlenstoffatomen enthalten[3]):

$$-CHOH-CHCl- \rightarrow -CH\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH- + HCl$$

Die so erhaltenen Verbindungen sind die Derivate des Äthylenoxyds: $CH_2 \cdot CH_2$ ($\diagdown O \diagup$). Es bildet sich z. B. aus α-Monochlor-hydrin (I) bei Behandlung mit alkoholischem Kali Glycid (II):

$$\text{(I.)}\ CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2Cl \rightarrow \text{(II.)}\ CH_2OH \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH} \cdot CH_2$$

Darstellung von Fumaryl-glycidsäure[4]) aus Monochlor-äpfelsäure[5]):

$$COOH \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH} \cdot CH \cdot COOH.$$

Man überläßt eine Lösung von 3,37 g Chlor-äpfelsäure in 60 ccm n-Kalilauge (also 1 Mol. Säure auf 3 Mol. KOH) bei Zimmertemperatur sich selbst. Wenn nach ca. $1^1/_2$ Stunden alles Chlor als Chlormetall ausgetreten ist und die Lösung neutral reagiert, säuert man mit Salzsäure an und schüttelt mit viel Äther aus. Den nach Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstand nimmt man nochmals in Äther auf; Petroläther-Zusatz zu dieser Lösung scheidet die Säure krystallinisch aus.

---

[1]) E. Wedekind und D. Schenk, B. *44*, 198 (1911).
[2]) Vgl. S. G. Sastry, J. Ind. *35*, 450 (1916); Ch. Z. *41*, Ref. 17 (1917).
[3]) Vgl. z. B.: Th. Morawski, J. pr. [2], *10*, 79 (1874).
[4]) W. Lossen (W. Schörk u. M. Niehrenheim), A. *348*, 283 (1906).
[5]) Vgl. oben S. 821.

5. *Entzieht man einer einfach halogenierten organischen Substanz ihren Halogengehalt, ohne gleichzeitig ein anderes Element oder eine Atomgruppe in das Molekül einzuführen, so können zwei Moleküle der Substanz unter Kohlenstoff-Kohlenstoffverknüpfung zusammentreten („Kondensation"). In diesen Fällen findet also ein Austausch von Halogen gegen einen Kohlenwasserstoffrest oder allgemein gegen organische Reste statt (siehe unten, S. 920).*

Kapitel 15.

Austausch von Halogen gegen andere Elemente oder gegen Atomgruppen.

(Dehalogenieren im weiteren Sinne.)

Der Ersatz von Halogen in organischen Substanzen durch andere einwertige Elemente oder durch einwertige Radikale gehört zu den wichtigsten Aufgaben der präparativen Chemie (vgl. S. 792). Wegen der leichteren Beweglichkeit des Halogenatoms in aliphatischen Verbindungen[1]) (vgl. S. 794 u. 902) ist besonders in der Reihe der Fettkörper der Austausch von Halogen gegen andere Substituenten von großer Bedeutung.

Jedoch gibt es einerseits aliphatische Verbindungen mit schwer beweglichem Halogen, anderseits aromatische Verbindungen mit leicht beweglichem Halogen. Die Beweglichkeit des Halogens im Benzolkern wird z. B. durch Einführung einer Nitrogruppe in o- oder p-Stellung stark erhöht und durch zwei o,o'- oder o,p-ständige Nitrogruppen so weit gesteigert, daß sie die von aliphatisch gebundenem Halogen erreicht, wenn nicht übertrifft[2]). Ein typisches Beispiel für derartige Verbindungen ist o,p-Dinitrochlorbenzol[3]).

Andere ungesättigte Gruppen: $-CN$, $-COOH$, $-CO \cdot C_6H_5$ usw. wirken in demselben Sinne wie die Nitrogruppe[4]). Von den drei Radikalen Cyan, Acetyl und Benzoyl aktivierte in einem besonderen Fall Cyan o- und p-ständiges Halogen am gleichen Benzolkern kräftiger als Acetyl, beide waren aber der Benzoylgruppe in ihrer aktivierenden Wirkung ganz erheblich überlegen[5]).

Die Umsetzungsfähigkeit der Halogene Chlor, Brom und Jod steigt im allgemeinen mit steigendem Atomgewicht des Halogens, jedoch sind auch Ausnahmen vorhanden, ohne daß sich für diese eine bestimmte Gesetzmäßigkeit auffinden ließe[6]).

Am meisten wird Halogen durch Wasserstoff, durch die Hydroxyl- und die Amino-gruppe ersetzt, ferner gegen organische Reste ausgetauscht (Kondensationen).

[1]) Vgl. aber auch: F. Ullmann, A. *366*, 79 (1909).

[2]) W. Borsche, L. Stackmann und J. Makaroff-Semljanski, B. *49*, 2222 (1916).

[3]) Vgl. die Zusammenstellung der einschlägigen Literatur bei H. Bahr, Inaug.-Dissertation, Göttingen (1912), S. 70ff.

[4]) M. Schöpff, B. *22*, 3281 (1889) und später.

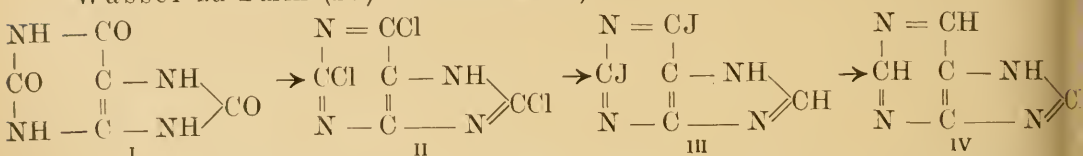
[5]) W. Borsche usw., a. a. O.

[6]) Vgl. H. Franzen und E. Bockhacker, B. *53*, 1174 (1920).

I. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff.

Die Überführung halogenhaltiger Substanzen in ungesättigte Verbindungen durch Eliminierung von Halogen (vgl. oben S. 909) geschieht meist mit Hilfe von Reduktionsmitteln, hauptsächlich unter Anwendung von Metallen. Da ungesättigte Substanzen aber durch Reduktionsmittel leicht in gesättigte Körper übergehen, indem sie an der mehrfachen Bindung Wasserstoff anlagern, so gelingt auch auf demselben Wege (Behandlung mit Reduktionsmitteln) der Austausch von Halogen gegen Wasserstoff.

Als klassisches Beispiel für den Ersatz von Halogen durch Wasserstoff sei die Darstellung des Stammkörpers der Harnsäuregruppe, des Purins, erwähnt. Trichlor-purin (II), gewonnen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Harnsäure (I) (vgl. S. 836), gibt zunächst mit Jodwasserstoff bei 0° 2,6-Dijod-purin (III), das bei Behandlung mit Zinkstaub und Wasser zu Purin (IV) reduziert wird[1]):



Im Vordergrunde des Interesses stehen heute aber bei Dehalogenierungen die katalytischen Reduktionsmethoden, die sich fein verteilter Metalle (Platin, Palladium, Nickel usw.) zur Aktivierung des Wasserstoffes bedienen[2]). Mit Hilfe dieser Verfahren gelingt die Dehalogenierung organischer Verbindungen häufig so glatt, daß quantitative Halogenbestimmungen darauf gegründet werden können (vgl. S. 905).

Bei der katalytischen Hydrierung organischer Fluorderivate mittels molekularen Wasserstoffs und Platinschwarz zeigt sich eine große Verschiedenheit in der Widerstandsfähigkeit des Fluors gegen den Ersatz durch Wasserstoff, je nachdem das Halogen dem aromatischen Kern oder der Seitenkette $-CHF_2$ oder $-CF_3$ angehört[3]). So geht nach diesem Verfahren z. B. p-Fluor-benzoesäure in Benzoesäure und schließlich in Hexahydrobenzoesäure, Fluorbenzol in fast theoretischer Ausbeute in Cyclohexan über, dagegen wandelt sich α-Trifluor-toluol ausschließlich in Trifluormethyl-cyclohexan, α-Difluor-toluol in ein Gemisch von Difluormethyl-cyclohexan und Methyl-cyclohexan um, und die rein aliphatische Verbindung Difluoralkohol ließ sich überhaupt nicht auf diesem Wege hydrieren.

Auch auf elektrolytischem Wege können organische Halogenverbindungen dehalogeniert werden[4]). —

Im übrigen sei auf das Kapitel „Reduktion" (II. Bd., S. 294—309) verwiesen.

II. Ersatz von Halogen durch die Hydroxylgruppe. (Hydrolysieren.)

Um den Austausch von Halogen gegen Hydroxyl handelt es sich hauptsächlich in den Fällen, wo man Halogenalkyle und ähnliche Verbindungen

[1]) Vgl. K. Hoesch, B. *54*, A. 286 (1921); Sonderheft.

[2]) Siehe z. B.: M. Busch, Ch. Z. *44*, 751 (1920). — K. Brand, B. *54*, 1987, 2007 (1921). — C. Kelber, B. *54*, 2255 (1921).

[3]) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique *1920*, 399; C. *1921*, III, 32.

[4]) Vgl. z. B. Brand, Ch. Z. *34*, 497 (1910).

in die zugehörigen Alkohole, deren halogenwasserstoffsaure Ester die Alkylhalogenide ja vorstellen, überführen will (Verseifung im engeren Sinne) (I), oder wo man Säurechloride in die zugehörigen freien Carbonsäuren verwandeln will (II):

$$\text{I.}\quad R \cdot Cl \rightarrow R \cdot OH,$$
$$\text{II.}\quad R \cdot COCl \rightarrow R \cdot COOH.$$

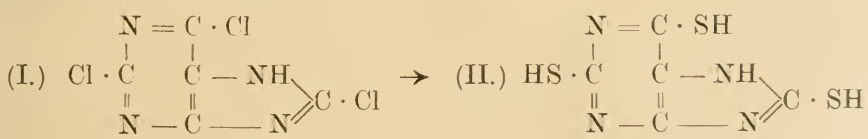
1. Die erste dieser Reaktionen findet ihre Hauptanwendung bei dem leichter beweglichen, aliphatisch gebundenen Halogen.

So wird z. B. Bromäthyl leicht in Bromwasserstoff und Äthylalkohol (I), Monochlor-essigsäure in Chlorwasserstoff und Glykolsäure (II), Benzylbromid in Bromwasserstoff und Benzylalkohol (III) hydrolytisch gespalten, Vorgänge, die durch Lichtwirkung stark beschleunigt werden[1]) („Photolyse" organischer Verbindungen; vgl. II. Bd., S. 967ff.):

$$\text{I.}\quad C_2H_5 \cdot Br \rightarrow C_2H_5 \cdot OH + HBr;$$
$$\text{II.}\quad CH_2Cl \cdot COOH \rightarrow CH_2OH \cdot COOH + HCl;$$
$$\text{III.}\quad C_6H_5 \cdot CH_2Br \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2OH + HBr.$$

Die hier in Betracht kommenden Arbeitsmethoden sind in dem Kapitel „Hydroxylgruppe" (S. 37—48) behandelt worden (vgl. ferner S. 538 und IV. Bd., „Aminosäuren"). Auch in der Reihe der hydro-aromatischen Substanzen ist der Ersatz von Halogen durch Hydroxyl von Bedeutung[2]).

Die Chlor-purine geben ihr Halogen viel williger gegen Sulfhydryl, als gegen Hydroxyl ab. Während z. B. das Trichlor-purin (I) mit Alkali nur ein Chloratom verliert, wandelt es sich unter der Einwirkung von überschüssigem Kalium-hydrosulfid bei 100° im geschlossenen Rohr vollkommen in Trithio-purin (II) um[3]):



Auch Brom-xanthin, sowie Chlor-coffein lassen sich glatt in die entsprechenden Thioverbindungen, nicht aber mit Alkali in die Oxy-derivate umwandeln.

Bei dem Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in optisch-aktiven Verbindungen ist die Waldensche Umkehrung[4]) zu beachten (siehe auch das Kapitel „Aminosäuren" und „Aminogruppe", IV. Bd.).

Der Austausch von aromatisch gebundenem Halogen gegen Hydroxyl

[1]) Vgl. A. Benrath, A. *382*, 223 (1911).

[2]) Vgl. darüber z. B.: Otto Wallach, Terpene und Campher, Leipzig, Veit u. Co., 1909, S. 74.

[3]) Emil Fischer, B. *31*, 431 (1898); vgl. K. Hoesch, B. *54*, A (Sonderheft), 287 (1921).

[4]) P. Walden, B. *28*, 2766 (1895); B. *29*, 133 (1896); P. Walden und O. Lutz, B. *30*, 2795 (1897); P. Walden, B. *30*, 3146 (1897); B. *32*, 1833 (1899); B. *32*, 1855 (1899); Emil Fischer, B. *39*, 2895 (1906); B. *40*, 489 (1907); Emil Fischer und C. Raske, B. *40*, 1051 (1907); Emil Fischer und H. Scheibler, B. *41*, 889 (1908); B. *41*, 2891 (1908); B. *42*, 1219 (1909); Emil Fischer, H. Scheibler und R. Groh, B. *43*, 2020 (1910); vgl. H. Scheibler, Inaug.-Dissertation, Berlin 1909, Ein Beitrag zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung.

ist im allgemeinen schwierig, läßt sich aber unter geeigneten Versuchsbedingungen ebenfalls bewerkstelligen. So gelingt z. B. die Hydrolyse von Chlorbenzol mittels verdünnter Natronlauge glatt zu Phenol, wenn man das Gemisch im Hochdruck-Autoklaven (auf 500 Atm. geprüft) auf 300° erhitzt[1]).

Ebenso läßt sich auf diese Weise Brom-benzol in Phenol, p-Chlor-toluol in p-Kresol, α-Chlor- oder α-Brom-naphthalin in α-Naphthol überführen[1]).

Auch diese hydrolytischen Spaltungen werden unter dem Einfluß des Lichtes stark beschleunigt[2]).

Befinden sich im Benzolkern neben dem Halogen noch negative Substituenten, so vollzieht sich der Austausch des Halogens gegen Hydroxyl bedeutend leichter (vgl. oben, S. 913).

Erhitzt man z. B. o-Halogen-phenol mit einer Erdalkaliverbindung, so erhält man in einfacher und glatter Weise Brenzcatechin[3]).

In Nitro-halogen-benzolen mit reaktionsfähigem Halogen erhält man beim Austausch des letzteren gegen Hydroxyl mittels wässeriger oder wässerig-alkoholischer Alkalilauge unbefriedigende Ergebnisse, weil die Nitro-phenole durch heiße Alkalilauge allmählich weiter verändert werden. Die Methode ist überhaupt unbrauchbar, wenn alkaliempfindliche Atomgruppierungen wie $-CN$, $-COOR$, $-CO \cdot CH_3$ u. dgl. im Molekül vorhanden sind. Man erhitzt daher die Nitro-halogen-benzole besser mit Natriumacetat und Acetamid im offenen Gefäß[4]). So läßt sich z. B. 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol ohne Mühe in das zugehörige Phenol verwandeln[5]).

Bei Anwendung von Natriumacetat wirkt ein Zusatz von Kupfer stark katalytisch beschleunigend. So wird z. B. aus o-Chlor-benzoesäure durch 9—10stündiges Erhitzen mit Natriumacetat und Kupfer auf 140 bis 150° mit 85% Ausbeute und aus o-Brom-benzoesäure durch Erhitzen am Rückflußkühler mit β-naphthalinsulfosaurem Natrium und Kupfer in fast quantitativer Ausbeute Salicylsäure erhalten[6]).

3. Die Überführung von Säurechloriden in die zugehörigen freien Säuren ist im Kapitel „Die Carboxylgruppe" beschrieben worden (S. 654).

4. Analog der Reaktion mit Wasser setzen sich organische Säurehaloide mit Wasserstoffsuperoxyd in der Weise um, daß der Rest $-O \cdot OH$ an die Stelle des Halogens tritt. So geht z. B. Acetylchlorid in *Peressigsäure* (bezw. in *Acetyl-peroxyd* $CH_3 \cdot CO \cdot O - O \cdot CO \cdot CH_3$) über[7]):

$$CH_3 \cdot COCl \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot OH.$$

5. Über den Ersatz von Halogen gegen Hydroxyl in Chinonen, z. B. die Gewinnung von Alizarin aus 1,2-Dibrom-anthrachinon mittels konz. Kalilauge[8]) siehe S. 554 u. 567. Bei der Oxydation halogenierter Anthracene tritt an die Stelle des an den meso- Kohlenstoffatomen des Anthra-

[1]) L. Dusart und Ch. Bardy, C. r. *74*, 1051; J. *1872*, 389. — K. H. Meyer und F. Bergius, B. *47*, 3155 (1914). — K. H. Meyer, Ch. Z. *38*, 1040 (1914).

[2]) Vgl. A. Benrath, A. *382*, 223 (1911).

[3]) Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Schweiz. Pat. 57542; Ch. Z. *37*, Ref. 321 (1913). [4]) Verfahren von O. Kym, B. *32*, 3539 (1899).

[5]) W. Borsche, B. *50*, 1339 (1917).

[6]) K. W. Rosenmund und H. Harms, B. *53*, 2226 (1920).

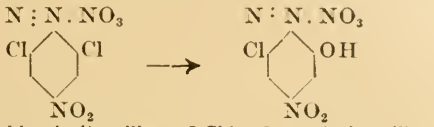
[7]) Vgl.: J. D'Ans und W. Friederich, B. *43*, 1882 (1910). — Vgl. auch: J. D'Ans, Ch. Z. *35*, 613 (1911).

[8]) C. Graebe und C. Liebermann, B. *2*, 332 (1869).

cens haftenden Halogens Chinonsauerstoff (siehe S. 571); hierbei wird wohl das Halogen zunächst gegen Hydroxyl ausgetauscht und dieses dann oxydiert.

6. Halogenierte Diazoniumverbindungen mit mehreren elektronegativen Substituenten am Benzolkern tauschen ihr Halogen besonders leicht gegen Hydroxyl aus[1]).

So ist z. B. nach Witt[2]) die wäßrige Lösung von 2,6-Dichlor-4-nitranilin-diazoniumnitrat so zersetzlich, daß sich in ihr schon nach kurzer Zeit, ganz besonders rasch nach Zusatz von Natriumacetat, das Auftreten von Salzsäure und damit der Ersatz eines der Chloratome durch die Hydroxylgruppe bemerkbar macht:



2,6-Dichlor-4-nitranilin-diazoniumnitrat — 2-Chlor-6-oxy-4-nitranilin-diazoniumnitrat

7. Sucht man in den oben (S. 802) erwähnten Jodidchloriden ($C_6H_5 \cdot JCl_2$) das Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen, so gelangt man zu den *Jodoso-* (I) und von diesen durch Oxydation zu den *Jodoverbindungen* (II)[3]):

$$-JCl_2 \rightarrow [-J(OH)_2] \rightarrow \underset{\text{(I.)}}{-JO} \rightarrow \underset{\text{(II.)}}{JO_2}$$

Darstellung von 2,4-Dichlor-1-jodoso-benzol[4]):

$$Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot JCl_2 \rightarrow Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot JO.$$

Man verreibt und verrührt das Jodidchlorid mit 10%iger Natronlauge. Der Jodosokörper wird mit Ligroin oder Äther gereinigt.

Um zu dem entsprechenden Jodo-benzol zu gelangen, kann man das angeführte Jodidchlorid mit unterchlorigsaurem Natrium behandeln: die Ausbeute beträgt hierbei gegen 80% der Theorie[5]).

8. Verseift man aliphatische, mehrfach an einem und demselben Kohlenstoffatom halogenierte Verbindungen, so tritt ebenfalls Wasserabspaltung ein, und es bilden sich neben Chlorwassserstoff Aldehyde (I), Ketone (II) oder Carbonsäuren (III):

I. $-CHCl_2 \rightarrow \left[CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right] \rightarrow -CHO + H_2O;$

II. $-CCl_2- \rightarrow [-C(OH)_2-] \rightarrow -CO- + H_2O;$

III. $-CCl_3 \rightarrow \left[-C\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right] \rightarrow -COOH + H_2O.$

In entsprechender Weise geht Kohlenstoff-tetrachlorid in Chlorwasser-

---

[1]) Vgl. z. B.: E. Nölting und M. Battegay, B. *39*, 79 (1906).

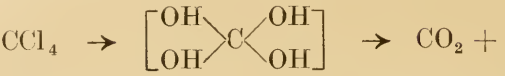
[2]) O. N. Witt, B. *42*, 2957 (1909).

[3]) Siehe die bereits zitierten Arbeiten von Willgerodt und seinen Schülern. — Ferner: Farbw. Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 71346; Frdl. *3*, 878. — P. Askenasy und Victor Meyer, B. *26*, 1354 (1893).

[4]) C. Willgerodt und M. Böllert, B. *43*, 2642 (1910).

[5]) C. Willgerodt und M. Böllert, a. a. O., 2643.

stoff und Kohlendioxyd über, eine Reaktion, die unter dem Einfluß von Lichtstrahlen wesentlich beschleunigt wird[1]):



Als Beispiel für das Schema I sei die Verseifung von Pentach or-benzalchlorid (I) angeführt.

Darstellung von Pentachlor-benzaldehyd[2]) (II):

Man erhitzt 10 Teile des Benzalchlorids bis zum Verschwinden der Chlorwasserstoff-Entwicklung unter Umrühren mit der fünffachen Menge konz. Schwefelsäure auf 60 bis 100°, gießt auf Eis und erhält so den Aldehyd in reiner Form als weißes Pulver vom F = 197—199°.

Im übrigen siehe die Kapitel „Aldehyd- und Ketongruppe“ (S. 379) und „Carbonsäuren“ (S. 654).

III. Ersatz von Halogen durch die Alkoxylgruppe.

(Vgl. „Alkoxylgruppe“, S. 108ff.)

a) Die hierher gehörenden Reaktionen dienen hauptsächlich zur Gewinnung von Äthern fett-aromatischer Alkohole nach dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot R.$$

Bezüglich der Haftfestigkeit des Halogens bei derartigen Reaktionen wurde festgestellt, daß für die ausgesprochen lockere Bindung des Halogens in Verbindungen der Form Ar · CHCl · X und Ar · CHBr · X vor allem die α-Stellung des Halogens zum Benzolkern maßgebend ist[3]).

Erhitzt man Halogen-anthrachinone mit methylalkoholischem Alkali oder mit Alkalimethylaten, mit oder ohne Zusatz von Kontaktmitteln, 10—20 Stunden am Rückflußkühler oder im geschlossenen Kessel, so bilden sich Oxy-anthrachinon-methyläther[4]).

b) Als Beispiel für den Ersatz von Halogen durch Alkoxyl in der aliphatischen Reihe sei die Bildung von Dichlor-vinyläther (II) aus Trichloräthylen (I) bei der Einwirkung von Natronhydrat und Kalk in alkoholischer Lösung angeführt[5]):

$$(I.)\ Cl_2C:CHCl \rightarrow (II.)\ Cl_2C:CH \cdot OC_2H_5.$$

Ferner tauscht z. B. β-Aceto-dibromglucose beim Schütteln ihrer methylalkoholischen Lösung mit Silbercarbonat ein Bromatom gegen Methoxyl aus unter Bildung von Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin[6]).

[1]) Vgl.: A. Benrath, A. *382*, 223 (1911).

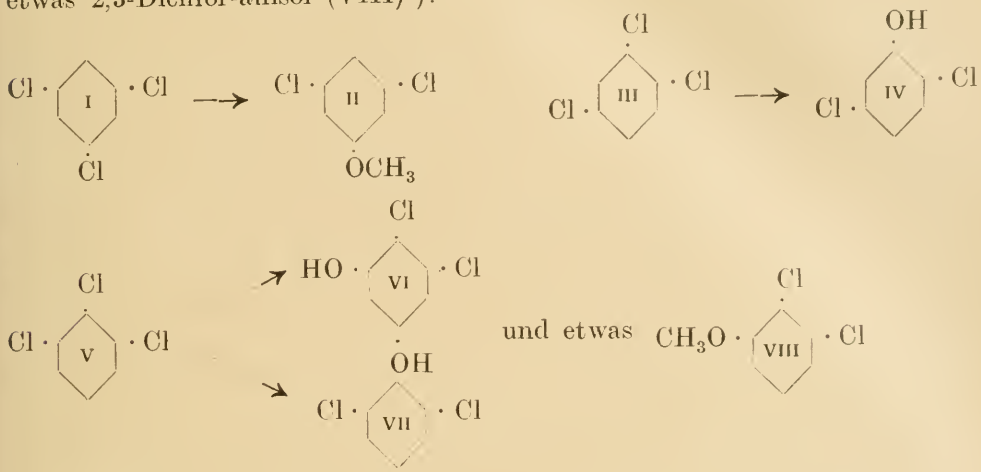
[2]) M. Weiler und Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Amer. Pat. 998140; Ch. Z. *35*, Ref. 531 (1911). [3]) J. v. Braun, B. *43*, 1350 (1910).

[4]) Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 229316; Ch. Z. *35*, Ref. 8 (1911).

[5]) G. Imbert und Konsortium f. elektrochem. Industrie, Nürnberg, D. R. P. 216940; Ch. Z. *34*, Ref. 45 (1910); vgl. Ch. Z. *35*, 1053 (1911).

[6]) Emil Fischer und K. Zach, B. *44*, 132 (1911).

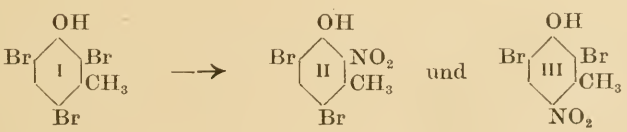
c) Während das s-Trichlor-benzol (I) bei Einwirkung von Natriummethylat vorwiegend s-Dichlor-anisol (II) gibt, gehen das a- (III) und das vic-Trichlor-benzol (V) vorwiegend in 2,5- (IV), bzw. 2,3- (VI) und 2,6-Dichlor-phenol (VII) über; nebenher entsteht aus dem vic-Trichlor-benzol etwas 2,3-Dichlor-anisol (VIII)[1]:



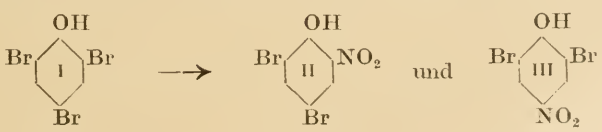
IV. Ersatz von Halogen durch die Nitrogruppe.

(Vgl. im übrigen den Artikel „Nitrogruppe", Bd. IV.)

Läßt man auf 2,4,6-Tribrom-m-kresol (I) bei 12—15° festes Natriumnitrit einwirken, so entsteht ein Gemisch zweier isomerer *Mononitro-dibrom-m-kresole*[2]) (II u. III):



Ebenso erhält man ein Gemisch von *4,6-Dibrom-2-nitrophenol* (II) und *2,6-Dibrom-4-nitrophenol* (III), wenn man eine Lösung von 2,4,6-Tribromphenol (I) in ca. der zwölffachen Gewichtsmenge Eisessig allmählich unter beständigem Schütteln bei 12—15° mit einer die berechnete um 10% übersteigenden Menge festen Natriumnitrits versetzt und die Mischung dann in die fünffache Menge kalten Wassers gießt. Ausbeute: 97% der Theorie[3]).



V. Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe.

Der Austausch von Halogen gegen die Aminogruppe ist besonders für die Darstellung von Aminosäuren und Polypeptiden von großer

[1]) A. F. Holleman, Rec. *37*, 195 (1917); C. *1918*. I, 917.

[2]) L. Chas. Raiford und Fred. W. Heyl, Am. *43*, 393; C. *1910*, II, 153. — Vgl. Th. Zincke, J. pr. [2]. *61*, 564 (1900).

[3]) L. Chas. Raiford und Fred. W. Heyl, Am. *43*, 393; C. *1910*, II, 153.

präparativer Bedeutung (siehe die Kapitel „Aminosäuren", „Polypeptide", und „Aminogruppe" im IV. Bd.), ferner zur Darstellung von Säureamiden (S. 834, 636 u. 735), z. B.:

$$\underset{\text{Monochlor-essigsäure}}{Cl \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Glykokoll}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

$$\underset{\text{Chloracetyl-glycin}}{Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Glycyl-glycin}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3 \cdot CO \cdot Cl} \rightarrow \underset{\text{Acetamid}}{CH_3 \cdot CO \cdot NH_2}$$

Speziell über den Ersatz von Chlor durch die Aminogruppe in Chinonen siehe S. 541.

VI. Ersatz von Halogen durch die Rhodan-, Arsinsäure- und Sulfosäuregruppe.

Die Einführung von Schwefel in aromatische Kerne gelingt durch Umsetzung der Halogenverbindungen mit Rhodaniden[1]). So geht z. B. Dinitro-brombenzol (I) schon beim einstündigen Kochen seiner methylalkoholischen Lösung mit Kaliumrhodanid in 2,4-Dinitro-phenylrhodanid (II) über[2]), das sich leicht in das entsprechende Mercaptan (III) umwandeln läßt:

$$\text{(I.)}\ (NO_2)_2C_6H_3 \cdot Br \rightarrow \text{(II.)}\ (NO_2)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN \xrightarrow{H_2O} \text{(III.)}\ (NO_2)_2C_6H_3 \cdot SH\ (+ CO_2 + NH_3).$$

Die Arsinsäure- oder die Sulfosäuregruppe läßt sich durch Behandlung aromatischer Halogenverbindungen mit Trikalium-arsenit (K_3AsO_3) bzw. Natriumsulfit (Na_2SO_3) in den Kern einführen.

So geht z. B. Brom-benzol beim 6stündigen Erhitzen mit Kaliumarsenit im Rohr bei Gegenwart von etwas Kupfersulfat auf 150—200° in Phenyl-arsinsäure über[3]):

$$C_6H_5 \cdot Br \rightarrow C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2.$$

Entsprechend wird o-Brom-benzoesäure schon beim Kochen am Rückflußkühler zu o-Benz-arsinsäure umgesetzt[3]):

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot COOH \rightarrow (OH)_2AsO \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Ganz analog verläuft der Ersatz von Brom durch die Sulfosäuregruppe, wenn man statt Kalium-arsenit Natrium-sulfit anwendet[3]) (vgl. auch das Kapitel: „Sulfonsäure-Gruppe").

VII. Ersatz von Halogen durch organische Reste unter Entstehung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung.

1. Läßt man auf einfach halogenierte organische Substanzen Agenzien einwirken, die halogenentziehend wirken, namentlich Metalle (vgl. oben S. 914 ff.), so treten unter geeigneten Bedingungen zwei Moleküle der organischen Substanz zusammen, indem Halogen abgespalten wird und Kohlenstoff sich mit Kohlenstoff verknüpft (S. 913), z. B.:

$$CH_3 \cdot J + J \cdot CH_3 + 2\,Na = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,NaJ.$$

[1]) Vgl.: K. W. Rosenmund und H. Harms, B. *53*, 2226 (1920); C. *1921*. I, 365. [2]) P. T. Austen und F. S. Smith, Am. *8*, 90; C. *1886*, 820.
[3]) K. W. Rosenmund, B. *54*, 438 (1921); C. *1921*. I, 783.

Diese synthetischen Prozesse (Würtz-Fittigsche Synthese usw.) sind im Kapitel „Kondensation" behandelt worden (II. Bd., S. 612—626).

Eine eigenartige Kondensation tritt gelegentlich ein, wenn man eine Chlor- oder Bromverbindung in acetoniger Lösung mit Jodnatrium behandelt (vgl. S. 900, 902 u. S. 910). Es entsteht z. B. *Tetraphenyl-äthylen* (II), wenn man auf Benzophenonchlorid (I) Jodnatrium einwirken läßt[1]):

$$2\,(C_6H_5)_2CCl_2 + 4\,NaJ = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2 + 4\,NaCl + 2\,J_2.$$

Darstellung von Tetraphenyl-äthylen aus Benzophenonchlorid[2]). Man kocht 6 g Benzophenonchlorid mit 55 ccm n-Jodnatrium in Aceton 8 Stunden, fällt mit Wasser, entfärbt mit schwefliger Säure und krystallisiert aus Benzol-Ligroin um.

Dagegen geht der Prozeß nur bis zur Bildung von symm. *Dichlor-tetraphenyl-äthan*:

$$2\,\underset{\text{(I.)}}{(C_6H_5)_2CCl_2} + 2\,NaJ = \underset{\text{(II.)}}{(C_6H_5)_2CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2} + 2\,NaCl + J_2,$$

wenn man in folgender Weise arbeitet.

Darstellung von symm. Dichlor-tetraphenyl-äthan aus Benzophenonchlorid[2]). Man läßt 200 g Benzophenonchlorid mit einer Lösung von 140 g Jodnatrium in 1000 ccm Aceton 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann das ausgeschiedene Gemenge des Dichlorids, Chlornatriums und der Verbindung $NaJ\cdot J_2$ ab, wäscht mit wenig Aceton, dann mit Wasser und zuletzt mit schwefligsäurehaltigem Wasser. Ausbeute: 120 g Dichlorid.

Ähnliche Kondensationen können unter Abspaltung von Halogenwasserstoff (siehe II. Bd., S. 632—654) verlaufen (Zinckesche Synthese, Synthese nach Friedel-Crafts, Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch) (I) oder unter Abspaltung halogenwasserstoffsaurer Salze (siehe II. Bd., S. 654ff.) (II):

I. $R\cdot Halogen + Wasserstoff\cdot R' = R\cdot R' + Halogenwasserstoff;$

II. $R\cdot Halogen + Metall\cdot R' = R\cdot R' + Halogenmetall.$

2. Eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung kommt ferner zustande, wenn man auf Halogenalkyle Cyankalium einwirken läßt:

$$R\cdot Halogen + KCN = R\cdot CN + Halogenkalium.$$

Hierüber siehe das Kapitel „Cyangruppe . . .", IV. Bd.

3. Bezüglich der Kernsynthesen, die mittels metallorganischer Verbindungen, z. B. mittels der Grignardschen Magnesiumverbindungen, ausführbar sind, sei auf das Kapitel „Metallorganische Verbindungen" im IV. Bd. verwiesen.

---

[1]) H. Finkelstein, B. *43*, 1532 (1910).
[2]) H. Finkelstein, B. *43*, 1533 (1910).

Übersicht über die in dem Abschnitt „Halogenverbindungen" behandelten chemischen Umsetzungen.

(*Alph.* = aliphatischer Rest, z. B. CH_3, C_2H_5 . . .; *Ar.* = aromatischer Rest, z. B. C_6H_5...)

Reaktionen	Reagenzien	Seite
I. Darstellung und Reaktionen organischer Fluorkörper.		
Alph. · J → Alph. · Fl —CJ_3 → —CFl_3 CCl_4 → CFl_4 >CCl_2 → >CFl_2	AgF AgF AgF AgF	in einigen Fällen auch HgF_2 oder SbF_3	796/797
—CO · Cl → —CO · Fl	AgF oder HF, KF	797
Ar. · N_2 · Cl → Ar. · Fl	HF	797
Eiweiß → Fluor-eiweiß	HF	798
II. Darstellung und Reaktionen organischer Chlorkörper.		
Alph · H → Alph. · Cl und Ar. · H → Ar. · Cl (>CH → >CCl)	Chlorgas ohne Katalysator	799ff.
	Verdünntes Chlorgas	807
	Nascierendes Chlorgas	809
	Chlorgas unter Druck	812
	Chlorgas unter vermindertem Druck	812
	Chlorgas mit physikalischen Katalysatoren (Wärme 813; Licht 814; dunkle elektr. Entladungen 815)	813/816
	Chlorgas mit chemischen Katalysatoren (Fe u. Fe-Salze 816; Al u. $AlCl_3$ 817; J. 817; S und S-Verbindungen 818; $SbCl_3$ und $SbCl_5$ 818; $MoCl_5$ 819; PCl_5 819)	817ff.
	Chlorverbindungen (PCl_5 822; $SbCl_5$ 823; $COCl_2$ 824; SO_2Cl und SO_3HCl 824/27; $SOCl_2$ 827; HClO u. Hypochlorite 827)	822ff.
Ar. · Br → Ar. · Cl	Chlorgas	804
Ar. · J → Ar. · JCl_2	Chlorgas	804
—CHO → —COCl	Chlorgas	803
>C : O → >C : Cl_2 Ketone, Aldehyde, Säurecyanide, Säureamide usw.	Chlorverbindungen ($COCl_2$)	832ff.

Reaktionen	Reagenzien	Seite
$\rangle C \cdot OH \rightarrow \rangle C \cdot Cl$ Alkohole, Phenole, Carbonsäuren, Sulfonsäuren . . .	Chlorverbindungen (HCl 832; $COCl_2$ 834; PCl_3 834; $POCl_3$ 835; PCl_5 836; $SOCl_2$ 839; S_2Cl_2 840; $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ und Homologe 840)	832ff.
$-CO \cdot NH- \rightarrow -C(Cl):N-$	Chlorverbindungen ($POCl_3$)	836
$Ar \cdot SO_2Cl \rightarrow Ar \cdot Cl$	Chlorgas	806
$Ar \cdot SO_3H \rightarrow Ar \cdot Cl$	Chlorgas	807
	Thionylchlorid ($SOCl_2$)	842
$Ar \cdot SH \rightarrow Ar \cdot SO_2Cl$	Nascierendes Chlor	810
	Chlorgas	807
$>C:C< \rightarrow >C(Cl \cdot C(Cl)<$	Chlorgas	801
$-C:C- \rightarrow -C(Cl_2) \cdot C(Cl_2)-$	Chlorgas ohne Katalysator	801
	Chlorgas mit Katalysator	818
$>C:C< \rightarrow >C(H) \cdot C(Cl)<$	Salzsäure	820
$>C:C< \rightarrow >C(OH) \cdot C(Cl)<$	Unterchlorige Säure (HClO)	821
$>C:C< \rightarrow >C(Cl) \cdot C(COCl)<$	Phosgen ($COCl_2$)	822
$>C:C< \rightarrow >C(Cl) \cdot C(NO)<$	Nitrosylchlorid (NOCl)	822
$Ar. \cdot NH_2 \rightarrow Ar. \cdot N_2 \cdot Cl \rightarrow Ar. \cdot Cl$	Kupferchlorür (oder HCl + Cu)	829
$Alph. \cdot NH_2 \rightarrow Alph. \cdot Cl$	Nitrosylchlorid (oder NO + Cl)	830
$Ar \cdot NO_2 \rightarrow Ar \cdot Cl$	Phosphor-pentachlorid (PCl_5)	841
$Ar \cdot Br \rightarrow Ar \cdot Cl$	Metallchloride	898
	Alkoholische Salzsäure	842
$Ar \cdot JCl_2 \rightarrow Ar \cdot JO$	Natronlauge	917
$Alph. \cdot Cl \rightarrow Alph. \cdot J$	Jodkalium. Jodnatrium	898—901

III. Darstellung und Reaktionen organischer **Brom**körper.

$Alph. \cdot H \rightarrow Alph. \cdot Br$ und $Ar. \cdot H \rightarrow Ar. \cdot Br$ ($\rangle C \cdot H \rightarrow \rangle C \cdot Br$)	Elementares Brom ohne Katalysator	843
	Gelöstes Brom (in Wasser 852; in Alkohol 853; in Eisessig 854; in Mineralsäuren (854); in halogenhaltigen Lösungsmitteln 855)	851ff.
	Nascierendes Brom	856
	Dampfförmiges Brom (bei gewöhnlichem Druck 859; bei erhöhtem Druck 860)	859—861
	Elementares Brom mit Katalysatoren	862—864
	Bromverbindungen (S_2Br_2 867; HBrO 868; NOBr oder NO + Br 869); organische Bromverbindungen (870)	867—870

Reaktionen	Reagenzien	Seite
Alph. · J → Alph. · Br	Element. Brom ohne Katalysator	847
CO · Cl → —CO · Br	Bromwasserstoff	868
>C · OH → >C · Br	Bromwasserstoff	871
Alkohole, Phenole, Carbonsäuren ..	Phosphorbromide (oder P + Br) (Br + P 872; PBr_3 873; PBr_5 874)	871—875
Ar. · CHO → Ar. · COBr	Gelöstes Brom	851
>C : O → >C : Br_2	Phosphorbromide (oder P + Br)	872—875
Aldehyde, Ketone . . .		
>C : C< → C(Br) · C(Br)	Elementares Brom	844
>C : C< → C(Br) · C(H)	Bromwasserstoff	864
>C : C< → C(Br) · C(OH)	Unterbromige Säure (HBrO)	866
Ar. · NH_2 → Ar. · N_2 · Br → Ar · Br	Bromwasserstoffsäure und ihr Cuprosalz (Cu_2Br_2)	867
Alph. · NH_2 → Alph. · Br	Nitrosylbromid (oder NO + Br)	869
Ar · SO_3H → Ar · Br	Elementares Brom	851
Ar · NO → Ar · Br	,, ,,	851
Alph. · Br → Alph. · NO_3	Silbernitrat	902
Alph. · Br → Alph. · J	Jodkalium, Jodnatrium	898—901

IV. Darstellung und Reaktionen organischer **Jod**körper.

Alph. · H → Alph. · J und Ar. · H → Ar. · J (>C · H → >C · J)	Festes Jod ohne Zusatz von Oxydationsmitteln	876
	Nascierendes Jod	877
	Gelöstes Jod (in wäßriger KJ-Lösung 880; in Alkohol 882)	879—883
	Elementares Jod + Oxydationsmittel (J + HJO_3 885; J + HgO 886; J + H_2SO_4 887); J + Persulfat (887); J + HNO_3 888	884—888
	Schwefeljodür (S_2J_2) (nascierendes Jod)	879
	Jodverbindungen (JCl u. JCl_3 890; Alkali-hypojodite 891); Jodsäure (893); Jodstickstoff (oder J + NH_3) (893)	890—894
Ar · COOK → Ar · J	Elementares Jod	884
Alph. · Cl u. Alph. · J → Alph. · J; Ar. · Cl u. Ar. · Br → Ar. · J (>C · Cl[Br] → >C · J)	Jodwasserstoff	896
	Jodide (KJ 898; NaJ 900)	898—901
>C · OH → >C · J	Jodwasserstoff	894
	Phosphorjodid	895
	Phosphor und Jod	895

Reaktionen	Reagenzien	Seite
$>C:C< \rightarrow >C(J)\cdot C(J)<$	Festes Jod	883
	Gelöstes Jod (in wäßr. KJ-Lösung 883; in Alkohol 883; in Benzol 884)	879—883
$>C:C< \rightarrow >C(J)\cdot C(Cl)<$	Chlorjod	889
$>C:C< \rightarrow >C(J)\cdot C(H)<$	Jodwasserstoff	888
$>C:C< \rightarrow >C(J)\cdot C(OH)<$	Unterjodige Säure (HJO)	889
$Ar.\cdot NH_2 \rightarrow Ar.\cdot N_2\cdot J \rightarrow Ar.\cdot J$	Jodwasserstoffsäure	893
$Alph.\cdot J \rightarrow Alph.\cdot NO_3$	Silbernitrat	902

V. Einige gemeinsame Reaktionen organischer Chlor-, Brom- und Jodkörper.

$>C(Hlg.)\cdot C(Hlg.)< \rightarrow >C:C<$	Metalle (z. B. Zn), Jodnatrium ...	909 ff.
$>C(Hlg.)\cdot CO\cdot Hlg. \rightarrow —CH:CO$ (Ketene)	Metalle (Zn)	910
$>C(Hlg.)\cdot C(H)< \rightarrow >C:C<$	Alkoholisches Kali, Kalk, $AlCl_3$ usw.	911
$—CHOH\cdot CH(Hlg) \rightarrow —CH—CH—$ (Glycide)	Alkalilauge	912
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot C<$	Metalle usw.	913; 920
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot H$	Reduktionsmittel (Metalle und Säuren usw.)	914
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot OH$	Wasser usw.	914
$—CH\ Hlg._2 \rightarrow —CHO$ $—C\ Hlg._2— \rightarrow —CO—$ $—C\ Hlg._3 \rightarrow —COOH$	Verseifende Agentien (H_2O, H_2SO_4, Laugen usw.)	917
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot SH$	Kalium-hydrosulfit (KSH)	915
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot O\cdot OH$	Wasserstoffsuperoxyd	916
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot O\cdot C<$	Metallalkoholate usw.	918
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot NO_2$	Natriumnitrit usw.	919
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot NH_2$	Ammoniak usw.	919
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot CN$	Kaliumcyanid	921
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot S\cdot CN$	Kaliumrhodanid (KS·CN)	920
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot AsO(OH)_2$	Trikaliumarsenit (K_3AsO_3)	920
$>C\cdot Hlg. \rightarrow >C\cdot SO_3H$	Natriumsulfit (Na_2SO_3)	920

Organische Schwefelverbindungen

bearbeitet von

Dr. ing. Wilhelm Steinkopf,

a. o. Professor an der Technischen Hochschule zu Dresden.

I. Allgemeines.

Die organischen Schwefelverbindungen kann man in zwei Gruppen teilen, solche, die sich von bekannten sauerstoffhaltigen Körpern durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel ableiten (die eigentlichen Thioverbindungen, z. B. Thioaldehyde R · CHS, Thioketone R · CS · R, Thioalkohole R · SH usw.), und solche, in denen eine für sie charakteristische schwefelhaltige Gruppe, z. B. die Sulfonsäuregruppe, die SO- oder SO_2-Gruppe vorhanden ist. Wie überall in der Abgrenzung verwandter Gebiete gibt es auch hier keine scharfen Grenzen; Verbindungen der ersten Gruppe gehen häufig leicht in solche der zweiten über (z. B. die Thioalkohole und Thiophenole durch Oxydation in die Sulfonsäuren), und umgekehrt kann man Körper der zweiten Gruppe durch entsprechende Reaktionen in solche der ersten überführen (z. B. Reduktion der Sulfonsäuren bzw. ihrer Chloride in Thioalkohole und Thiophenole). Im folgenden sollen daher die einzelnen Verbindungsklassen möglichst nach ihrem genetischen Zusammenhang besprochen werden. Bei der außerordentlichen Vielseitigkeit der organischen Schwefelverbindungen und ihrer Reaktionen ist natürlich Vollständigkeit im Rahmen des zur Verfügung stehenden Platzes nicht möglich.

Die Darstellung der organischen Schwefelverbindungen geschieht meist durch bestimmte, für die verschiedenen Körperklassen allgemein geltende Reaktionen. Daneben gibt es aber noch besondere, nur für Einzelfälle verwandte Methoden, die z. T. schon hier besprochen werden sollen.

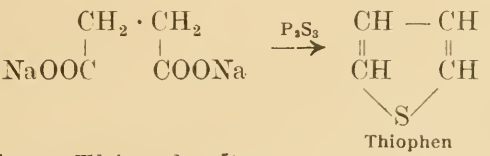
Der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel erfolgt am häufigsten durch direktes Erhitzen der betreffenden Ausgangsprodukte (Alkohole, Phenole, Aldehyde, Ketone usw.) mit *Phosphortri-* oder *-pentasulfid.* Die Reaktionen verlaufen im allgemeinen sehr heftig unter Bildung übelriechender Gase und oft unter teilweiser Verkohlung. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, in indifferenten Lösungsmitteln zu arbeiten. So stellte Hantzsch[1]) Thio-

[1]) Hantzsch, A. *250*, 264 (1888).

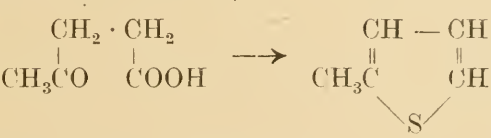
acetamid in Benzollösung dar, und Tafel und Lawaczek[1]) verwandten zur Darstellung von Thiopyrrolidon aus Pyrrolidon und Phosphorpentasulfid Xylol als Verdünnungsmittel und erhielten dabei 75% der theoretischen Ausbeute.

Beim Versagen der Reaktion kommt man zuweilen durch Anwendung geeigneter Derivate der betreffenden Ausgangsprodukte zum Ziele. Freie Mono- und Dichloressigsäure werden z. B. von Phosphorpentasulfid wenig angegriffen[2]). Nimmt man aber statt ihrer die entsprechenden Ester, so entstehen in befriedigender Ausbeute Chlor- bzw. Dichlorthioessigsäureester.

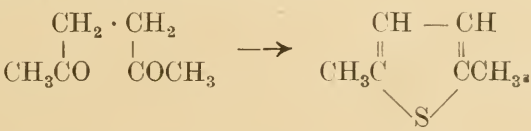
Charakteristisch ist das Verhalten von 1,4-Diketonen gegen Phosphortri- und -pentasulfid. Nach Paal[3]) gehen diese unter Ringschluß in Thiophenderivate über, eine Reaktion, die allgemeine Bedeutung hat und sowohl für die 1,4-Diketone selbst wie für γ-Ketonsäuren und γ-Dicarbonsäuren gilt. So entsteht aus bernsteinsaurem Natrium das Thiophen selbst[4])



aus Lävulinsäure das 2-Thiotolen[5])



und aus Acetonylaceton das 2,5-Thioxen



Dabei bilden sich primär Hydroxylderivate der Thiophene, die durch die reduzierende Wirkung des Schwefelphosphors in die Thiophene selbst übergehen.

Eine weitere Methode der Darstellung organischer Schwefelverbindungen ist das Erhitzen organischer Körper mit *Schwefel*. Auch diese Reaktion verläuft im allgemeinen nicht glatt infolge der Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Zuweilen nimmt sie einen recht komplizierten Verlauf. Z. B. ensteht beim Erhitzen sowohl von Phenylessigsäure wie von Desoxybenzoin mit Schwefel auf 220—260° Tetraphenylthiophen[6]):

$$4\,C_8H_8O_2 + 7\,S = C_{28}H_{20}S + 4\,CO_2 + 6\,H_2S;$$
$$2\,C_{14}H_{12}O + S = C_{28}H_{20}S + 2\,H_2O.$$

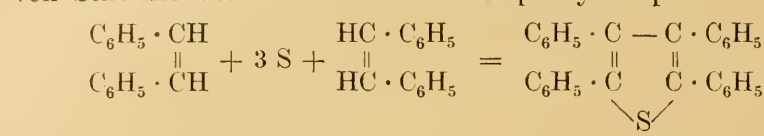
[1]) Tafel und Lawaczek, B. *40*, 2842 (1907). Siehe dazu R. Stoermer und D. Johannsen, B. *40*, 3701 (1907). [2]) P. J. Meyer, B. *14*, 1507 (1881).

[3]) C. Paal, B. *18*, 367, 2251 (1885). — Siehe auch V. Meyer, Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888. [4]) Volhard und Erdmann, B. *18*, 454 (1885).

[5]) C. Paal, B. *19*, 551 (1886). — Kues und Paal, B. *19*, 555 (1886). — Paal und Püschel, B. *20*, 2557 (1887). — Paal und Th. Hoffmann, B. *23*, 1495 (1890).

[6]) J. H. Ziegler, B. *23*, 2472 (1890).

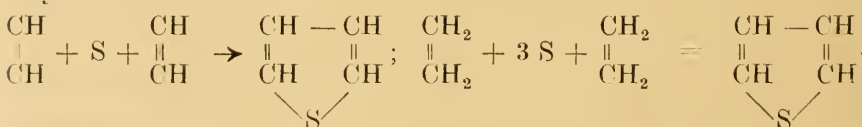
Dabei bildet sich offenbar intermediär Stilben, aus dem man in der Tat besonders glatt durch Erhitzen mit Schwefel auf 250° oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 260° Tetraphenylthiophen erhalten kann[1]):



Analog entstehen aus Zimtsäure oder Styrol mit Schwefel zwei Diphenylthiophene, die von Baumann und Fromm[2]) als strukturisomer (2,4- und 2,5-Derivat) angesehen, von Steinkopf[3]) aber als physikalisch isomere 2,5-Derivate erkannt wurden.

Besonders leicht vollzieht sich die Einwirkung von Schwefel auf aromatische Basen unter Bildung der entsprechenden Sulfide. Thioanilin, $S(C_6H_4NH_2)_2$, entsteht z. B. beim Kochen von Anilin mit Schwefel unter Rückfluß, besser bei Gegenwart von Bleiglätte zur Bindung des gebildeten Schwefelwasserstoffs[4]); noch leichter läßt sich Toluidin in gleicher Weise in Thiotoluidin überführen[5]). Am bekanntesten ist die auch technisch durchgeführte Darstellung von Thiodiphenylamin aus Diphenylamin und Schwefel. Um die Ausbeute, die beim Erhitzen der Komponenten allein nur etwa 60% beträgt, fast quantitativ zu gestalten, gibt man zweckmäßig Aluminiumchlorid oder Jod als Katalysator hinzu[6]).

Durch Leiten von Acetylen oder Äthylen durch siedenden Schwefel hat V. Meyer[7]) in sehr kleinen Mengen Thiophen erhalten. In der Hauptsache entstehen aber dabei Kohle, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Ersetzt man jedoch nach Steinkopf und Kirchhoff[8]) den Schwefel durch fein gepulverten Pyrit, so daß er gleichsam im Entstehungszustande zur Wirkung kommt, so bekommt man mit Acetylen bei etwa 300° ein Destillat, das etwa 40% Thiophen (neben dessen Homologen sowie solchen des Benzols) enthält, ein Verfahren, das bei Anwendung eines geeigneten Reaktionsofens die Gewinnung größerer Mengen Thiophens gestattet. Die Bildung homologer Thiophene aus homologen Butadienen, z. B. des Thiotolens aus Isopren[9]), verläuft indessen erst bei höherer Temperatur und mit schlechterer Ausbeute, ebenso wie nach V. Meyer[10]) Äthylen unter den gleichen Bedingungen nur geringe Mengen von Thiophen gibt. Im Falle des Acetylens ist eben nur Addition, im Falle der Butadiene und des Äthylens gleichzeitige Oxydation erforderlich:



[1]) Baumann und Klett, B. *24*, 3307 (1891).
[2]) Baumann und Fromm, B. *28*, 892 (1895).
[3]) W. Steinkopf, A. *424*, 30 (1921).
[4]) V. Merz und W. Weith, B. *3*, 978 (1870).
[5]) V. Merz und W. Weith, Z. [2], *7*, 161; C. *1871*, 800.
[6]) F. Ackermann, D. R. P. 222879. C. *1910*, II, 255.
[7]) V. Meyer, Die Thiophengruppe. Braunschweig 1888. Seite 16.
[8]) Steinkopf und Kirchhoff, A. *403*, 1 (1914); D. R. P. 252375. — Steinkopf, A. *428*, 123 (1922). [9]) Steinkopf, A. *403*, 11 (1914).
[10]) V. Meyer, a. a. O.

Eine ganz ähnliche Synthese des Thiophens hat übrigens Tschitschibabin[1]) angegeben. Er gewinnt es durch Überleiten von Acetylen und Schwefelwasserstoff über Aluminiumoxyd bei einer über 300° liegenden Temperatur.

Bei der Reaktion zwischen organischen Körpern und Schwefel erhält man zuweilen ein Gemisch der Reaktionsprodukte mit nicht umgesetztem Schwefel, den man wegen seiner Löslichkeit und Krystallisierbarkeit in organischen Lösungsmitteln nicht entfernen kann. Ein Beispiel dafür ist das schon erwähnte 2,5-Diphenylthiophen, das zuerst von Engler[2]) aus Acetophenon und Schwefelammonium erhalten und von diesem als Thioacetophenon bzw. dessen Polymeres, später von Manchot und Krische[3]) als Diphenyldimethylthiopinakon der Analyse nach angesprochen wurde, während es in Wirklichkeit mit Schwefel verunreinigtes Diphenylthiophen war. Die Reindarstellung gelingt aber leicht durch wiederholtes Durchschütteln mit farblosem Schwefelammonium, das den Schwefel herauslöst[4]). Auch Behandeln mit alkalischer Bleisalzlösung oder Destillation über Eisen kann, wenn der betreffende Körper dadurch nicht verändert wird, zum Ziele führen.

Erwähnt sei hier auch die Einwirkung von Schwefel auf Organomagnesiumverbindungen. Dabei bilden sich komplexe Schwefelverbindungen, die mit Wasser in Mercaptane und Disulfide zersetzt werden. Aus Äthylmagnesiumbromid entsteht Äthylenmercaptan und Äthyldisulfid, aus Phenylmagnesiumbromid Thiophenol und Diphenyldisulfid neben etwas Diphenylsulfid[5]). In der Naphthalinreihe verläuft die Reaktion analog[6]).

Auch Thionylchlorid und Chlorschwefel sind auf Organomagnesiumverbindungen zur Einwirkung gebracht worden. Thionylchlorid reagiert dabei unter Ersatz seiner Halogene durch das organische Radikal unter Bildung der entsprechenden Sulfoxyde[7]):

$$2\,C_6H_5MgBr + SOCl_2 = SO(C_6H_5)_2 + 2\,MgBrCl.$$

Als Nebenprodukte entstehen Diphenyl und (bei Benzylmagnesiumbromid) Benzylsulfid. Analog reagiert *sym*-Äthylsulfit (dargestellt aus Alkohol und Thionylchlorid):

$$2\,C_6H_5MgBr + SO(OC_2H_5)_2 = SO(C_6H_5)_2 + 2\,C_2H_5OMgBr.$$

Das *isomere* Äthylsulfit (aus Silbersulfit und Jodäthyl) gibt dagegen mit Phenylmagnesiumbromid Äthylphenylsulfon, eine Reaktion, die ein weiterer Beweis für die unsymmetrische Struktur der schwefligen Säure und ihrer Salze ist.

Schwefelchlorür[8]) und Phenylmagnesiumbromid bilden Phenyldisulfid (neben etwas Diphenyl), ein Beweis dafür, daß im S_2Cl_2 die Chloratome an je einem der beiden untereinander verbundenen Schwefelatome haften[9]).

---

[1]) Tschitschibabin, *Ж.* *47*, 703 (1915); C. *1916*, I. 920. Siehe dazu R. Meyer und H. Wesche, B. *50*, 422 (1917). [2]) C. Engler, B. *28*, 895 (1895).

[3]) Manchot und Krische, A. *337*, 170 (1904).

[4]) E. Fromm und Höller, B. *40*, 2981 (1907).

[5]) H. Wuyts und G. Cosyns, Bl. [3], *29*, 689 (1903); C. *1903*. II. 564. — Siehe auch Houben und Doescher, B. *39*, 3503 (1906).

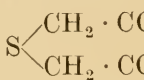
[6]) Taboury, Bl. [3], *29*, 761 (1903); A. ch. [8]. *15*. 5 (1908); C. *1903*. II. 620.

[7]) W. Strecker, B. *43*, 1133 (1910). [8]) Ebenda, Seite 1132.

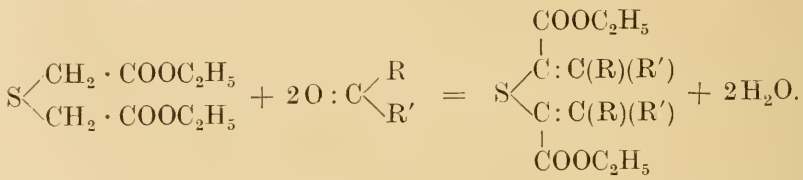
[9]) Siehe auch: Einwirkung von Grignard-Reagens auf Schwefelverbindungen: Hepworth und Clapham, Soc. *119*, 1188 (1921); C. *1921*, III. 1232. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ungesättigte Ketone: Fromm und Höller, a. a. O. —

Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Grignardkörper siehe unter „Carbithiosäuren".

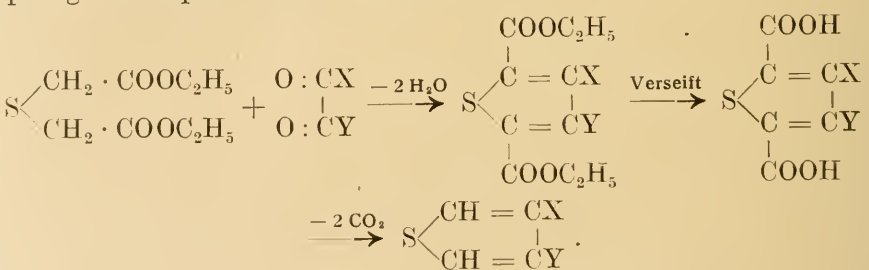
Bekanntlich erhalten die Wasserstoffatome von Methylengruppen, wenn sich diese zwischen zwei stark negativen (Carboxäthyl-, Phenyl-, Cyan-) Gruppen befinden, eine besondere Reaktionsfähigkeit, die sich z. B. in der Möglichkeit ihres Ersatzes durch Natrium sowie in der Fähigkeit ihrer Kondensation mit Carbonylgruppen zeigt. Auch der Schwefel selbst bzw. schwefelhaltige Gruppen können eine solche aktivierende Wirkung ausüben. Das prägnanteste Beispiel dafür ist der Thiodiglykolsäureester



in dem sich die beiden Methylengruppen in Nachbarschaft einerseits je einer Carboxäthylgruppe, andererseits des Schwefels befinden. Infolgedessen sind ihre Wasserstoffatome nach Hinsberg[1]) ähnlich reaktionsfähig wie z. B. im Malonsäureester. Sie lassen sich durch Natrium ersetzen und reagieren bei Gegenwart von Alkoholat mit Mono- oder 1,2-Dicarbonylverbindungen. Im ersten Falle verläuft die Reaktion nach dem Schema



Im zweiten Falle bilden sich Abkömmlinge des 2,5-Thiophendicarbonsäureesters, die man durch Verseifen und Abspalten der Carboxylgruppen in die Thiophengrundkörper überführen kann:



Aldehyde, o-Diketone, o-Chinone, α-Ketonsäureester und Oxalsäureester sind in gleicher Weise zu dieser Reaktion befähigt.

Auch in den von Troeger[2]) dargestellten *arylsulfonierten Acetonitrilen*, in denen sich die Methylengruppe zwischen einer Cyan- und einer Sulfon-

u. Mc. Klee, B. *41*, 3653 (1908). — u. Lambrecht, B. *41*, 3646 (1908). — u. Haas, A. *394*, 291 (1912). — u. Hubert, A. *394*, 301 (1912). Einwirkung von S_2Cl_2 auf Acetessigester und Malonsäureester: Deslisle, B. *22*, 306 (1889). — Wolff und Ott, B. *36*, 3721 (1903).

[1]) O. Hinsberg, B. *43*, 901 (1910); J. pr. [2], *84*, 192 (1911); B. *45*, 2413 (1912). Über Darstellung der Thiodiglykolsäure bzw. ihrer Ester siehe: Heintz, A. *136*, 244 (1865). — J. Wislicenus, A. *146*, 153 (1868). — Lovén, B. *17*, 2818 (1884); *27*, 3059 (1894). — Anschütz, A. *273*, 68 (1893).

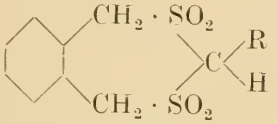
[2]) J. Troeger und A. Prochnow, J. pr. [2], *78*, 123 (1908). Siehe auch Troeger und Vasterling, J. pr. [2], *72*, 323 (1905).

gruppe befindet, zeigen die Wasserstoffatome erhöhte Beweglichkeit, so daß sie gegen Aldehyde sowie gegen Amylnitrit und Natriumäthylat analog wie Benzylcyanid reagieren:

$$\begin{matrix} R\cdot SO_2 \\ NC \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + O:CH\cdot C_6H_5 = \begin{matrix} R\cdot SO_2 \\ NC \end{matrix}\!\!>\!C:CHC_6H_5 + H_2O;$$

$$\begin{matrix} R\cdot SO_2 \\ NC \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + O\cdot NO\cdot C_5H_{11} + C_2H_5ONa = \begin{matrix} R\cdot SO_2 \\ NC \end{matrix}\!\!>\!C:NONa + C_5H_{11}ONa + C_2H_5OH.$$

Schließlich enthalten auch die von Autenrieth und Hennings[1]) durch Kondensation von o-Xylylensulfhydrat mit Aldehyden gewonnenen hochgliedrigen Ringsysteme der Form



zwischen den beiden Sulfongruppen ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom, das leicht durch Brom oder Alkyle ersetzt werden kann.

Über die physikalischen Eigenschaften organischer Schwefelverbindungen hat Delépine[2]) zusammenhängend berichtet.

1. *Flüchtigkeit.* Durch den Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel wird der Siedepunkt erhöht, ausgenommen, wenn dieser Ersatz im Hydroxyl des Wassers und der Anfangsglieder der Alkohol-, Phenol- und Säurereihe stattfindet. Als Beispiele seien angeführt:

	Sdp.		Sdp.
Methylalkohol	64,5°	Methylmercaptan	20°
Äthylalkohol	78	Äthylmercaptan	37
Propylalkohol	97	Propylmercaptan	67
Phenol	183	Thiophenol	169
o-Kresol	188	o-Thiokresol	188
m-Kresol	201	m-Thiokresol	195—202
p-Kresol	198	p-Thiokresol	194
Essigsäure	118	Thioessigsäure	93

Aber auch bei diesen Ausnahmen steigt bei den Homologen der Siedepunkt viel schneller, als bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, so daß ein Punkt eintritt, oberhalb dessen auch in diesen Reihen die Sulfhydrylverbindungen höher sieden als die Hydroxylverbindungen. Der Unterschied der Siedepunkte zwischen den analogen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen kann 238° erreichen.

Während die Äther viel tiefer sieden als die zugehörigen Alkohole, haben die Alkylsulfide etwa den gleichen Siedepunkt wie die Mercaptane mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Der Siedepunkt wird also um etwa den

[1]) W. Autenrieth und R. Hennings, B. *34*, 1772 (1901); *35*, 1388 (1902).
[2]) M. Delépine, C. r. *153*, 725 (1911); C. *1911*, II, 1631; A. ch. [8], *25*, 529 (1912); C. *1912*, II, 592.

gleichen Wert erhöht, gleichgültig ob ein Sulfhydryl- oder ein Methylwasserstoffatom eines Mercaptans durch ein Alkyl substituiert wird:

	Sdp.		Sdp.
Äthylmercaptan	37°	Methylsulfid	38°
n-Butylmercaptan	97	Äthylsulfid	92
sek. n-Hexylmercaptan	142	Propylsulfid	142

Verbindungen der Form $X \cdot CS \cdot (OR)$ und $X \cdot CO(SR)$ ($X = Cl$, OR, NH_2 oder Alkyl) unterscheiden sich ziemlich wenig im Siedepunkt. Bei Verbindungen der Form $X \cdot C(:S)N<$ und $X \cdot C(:N \cdot)S —$ hat diejenige mit doppelt gebundenem Schwefel (Amidform) einen viel höheren Siedepunkt als die isomere Imidform.

2. *Dichte.* Mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs und des Phosphorsulfochlorids $PSCl_3$ zeigen die Schwefelverbindungen eine höhere Dichte als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen:

	Dichte		Dichte
Äthylalkohol	0,806	Äthylmercaptan	0,839
n-Butylalkohol	0,823	n-Butylmercaptan	0,858
Äthyläther	0,731	Äthylsulfid	0,836
Propyläther	0,763	Propylsulfid	0,814
Essigsäure	1,050	Thioessigsäure	1,074

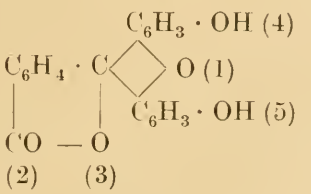
Die Dichte von Alkylsulfiden liegt derjenigen der isomeren Mercaptane ziemlich nahe, während die Dichte der Äther viel geringer ist als die der isomeren Alkohole. Körper der Form $X \cdot CS(OR)$ und $X \cdot CO(SR)$ unterscheiden sich in der Dichte nur wenig. Von Körpern der Form $X \cdot C(:S)N<$ und $X \cdot C(:N \cdot)S —$ haben die ersteren eine viel größere Dichte als die zweiten. Die Eigentümlichkeiten der Flüchtigkeit wiederholen sich also bei der Dichte.

3. *Farbe.* Im allgemeinen gibt der einfach gebundene Schwefel keine gefärbten Verbindungen. Eine Schwefeldoppelbindung läßt eine große Anzahl gefärbter Körper entstehen, so daß doppelt gebundener Schwefel chromophore Eigenschaften hat. Die Farbe kommt aber erst zum Ausdruck, wenn gleichzeitig Auxochrome im Molekül vorhanden sind. Bei Einführung der Gruppen $—SN$ Aryl, $—Cl$, $—OH$, $—SR$, $—SH$, $—CO$ Acyl, Alkyl bzw. Aryl, $—OR$, $—NH \cdot COR$, $—NR_2$, $—NHR$, $—NH_2$ fällt die Farbe in der angeführten Reihenfolge. Die Nachbarschaft zweier $C \cdot S$-Gruppen steigert die Farbe bis zu rot ($H_2N \cdot C(:S) \cdot C(:S) \cdot NH_2$). Verbindungen der Reihen $R_2N \cdot CSR'$, $R_2N \cdot CS \cdot SR'$ und $(R_2N)_2CS$ sind, wenn flüssig, gelb, wenn fest, farblos. Die festen Körper zeigen beim Schmelzen eine schwach gelbe Farbe, die beim Erstarren wieder verschwindet.

4. *Lichtbrechung.* Den Wert der Atomrefraktion des Schwefels kann man vorläufig nicht auf einige Konstanten fixieren. In zahlreichen Verbindungen würde für die D-Linie der Wert 7.9 ein annähernd stimmendes Mittel für die Atomrefraktion von einfach gebundenem Schwefel darstellen. Bei einigen Imidothiokohlensäureestern berechnet sich ein dem Thiophen

und anderen cyclischen Verbindungen nahestehender Wert von 7,32[1]). Bei Verbindungen mit doppelt gebundenem Schwefel wurden stark wechselnde Werte gefunden, bei Schwefelkohlenstoff, Thiophosgen, Sulfokohlensäureestern 9,26, bei Thionsäureestern und Chlorsulfokohlensäureestern 9,68, bei Sulfocarbaminsäureestern 10,07, bei Sulfoharnstoffen und einem Sulfamid 10,75. Isomere Verbindungen, die den Schwefel in gleicher Bindungsart enthalten, haben ähnliche Brechungsindices; bei Körpern der Form $X \cdot C(:S)(OR)$ und $X \cdot C(:O)(SR)$ sowie besonders bei solchen der Form $X \cdot C(:S)N<$ und $X \cdot C(:N \cdot)S$ — haben die Körper mit doppelt gebundenem Schwefel die weitaus größten Brechungsindices[2]).

5. *Einfluß des Schwefels auf Fluoreszenz.* Darüber liegen Untersuchungen von R. Meyer[3]) vor und zwar über Derivate des Fluoresceins.



Fluorescein

1-Thiofluorescein fluoresciert in alkalischer Lösung viel schwächer als Fluorescein; sein Tetrabromderinat fluoresciert gar nicht. Auch 4,5-Dithiofluorescein[4]) und 2,3-Dithiofluoresceinchlorid zeigen keine Fluorescenz, während Fluoresceinchlorid beim Durchleuchten mit einer Geißlerschen Röhre schwach fluoresciert. Regelmäßigkeiten hinsichtlich des Fluorescenzvermögens ergaben sich noch nicht.

Über Verbrennungs- und Bildungswärme einiger Schwefelverbindungen siehe Berthelot, C. r. *132*, 55. 57 (1901); C. *1901*, I, 367, 378.

Pharmakologische Wirkung. Von besonderer pharmakologischer Wirkung sind gewisse Disulfone, insbesondere das von Baumann[5]) entdeckte Sulfonal, $(CH_3)_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, dessen schlafbringende Wirkung von Kast[6]) erkannt wurde. Analog wirken das Trional $(CH_3)(C_2H_5) \cdot C(SO_2C_2H_5)_2$ und das Tetronal $(C_2H_5)_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2$. Nach Baumann und Kast[7]) sind nur *die* Sulfone wirksam, die Äthylgruppen enthalten und im Stoffwechsel zerlegt werden. In äthylsulfonhaltigen Derivaten des p-Phenetidins ist diese Wirkung erhalten geblieben; N-äthylsulfon-p-phenetidid, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ besitzt neben einer antipyretischen und antineuralgischen auch ausgesprochen sedative und hypnotische Wirkung. Die durch Substitution des Imidwasserstoffatoms durch C_2H_5 erhaltene Verbindung scheint gar keine hypnotische Wirkung zu besitzen[8]) im Gegensatz zu der Angabe von Baumann und Kast, daß bei Sulfonen die Intensität der Wirkung durch die

[1]) Siehe dazu auch G. Le Bas, Ch. N. *123*, 271 (1921); C. *1922*, I, 396.

[2]) Über den relativen Einfluß von 2-, 4- und 6-wertigem Schwefel auf das Rotationsvermögen siehe T. P. Hilditch, Soc. *93*, 1618 (1908); C. *1908*, II, 1571.

[3]) R. Meyer, B. *33*, 2570 (1900). Siehe auch Wyler, Diss. Zürich 1894.

[4]) Gattermann, B. *32*, 1127 (1899). [5]) Baumann, B. *19*, 2808 (1886).

[6]) Kast, P. C. H. *29*, 224, 438 (1888).

[7]) Baumann und Kast, Z. ph. C. *14*, 52 (1894).

[8]) Autenrieth und Bernheim, Ar. *242*, 579 (1904).

Zahl der in ihnen vorhandenen Äthylgruppen bedingt sei, während die SO_2-Gruppe für die Wirkung nur insofern von Bedeutung ist, als sie eine feste Bindung der Äthylgruppen vermittelt.

Schwefelkohlenstoff ist ein heftiges Gift; Kohlenoxysulfid verursacht schon in kleinen Mengen Erstickungstod.

Während Sulfide im allgemeinen verhältnismäßig harmlose Körper sind (Äthylsulfid ist physiologisch ganz indifferent, Methylsulfid wirkt zwar zentral lähmend, doch ist seine Giftigkeit geringer als die des Schwefelwasserstoffs[1]), zeigt das von V. Meyer entdeckte und im Weltkriege als Gaskampfmittel unter dem Namen Gelbkreuz, Yperit oder Senfgas verwendete $\omega \cdot \omega'$-Dichlordiäthylsulfid (Thiodiglykolchlorid)

$$S\begin{<}\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2Cl\\ CH_2 \cdot CH_2Cl\end{matrix}$$

sowohl bei der Veratmung wie in Berührung mit der Haut eine merkwürdige und auffallend starke Giftwirkung[2]). Schon sein Entdecker erkannte, daß für diese die beiden Chloratome von besonderer Wichtigkeit sind, da das ω-Chlordiäthylsulfid, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, viel weniger giftig und das Thiodiglykol, $S(CH_2 \cdot CH_2OH)_2$, das keine Halogenatome mehr besitzt, völlig harmlos ist.

Das dem Benzol chemisch und physikalisch so ähnliche Thiophen verhält sich im Tierkörper durchaus anders. Es vermag nach Untersuchungen von Hefftter[3]) Ätherschwefelsäuren in erheblicher Menge nicht zu bilden. In welcher Form es den Tierkörper verläßt, ist nicht erwiesen; fest steht, daß es im Organismus nicht verbrannt wird und keine Schwefelsäure liefert. Wahrscheinlich bewirkt es eine Verminderung des Eiweißzerfalls.

Nach den Untersuchungen Scheiblers[4]) beruht die therapeutische Wirkung roher Steinöle (Ichthyolöle) und der daraus durch Sulfonierung erhaltenen Präparate auf der Anwesenheit von Thiophenhomologen.

Auf Chinolin wirkt der Eintritt des Schwefels entgiftend. Chinolin selbst ist ein starkes Protoplasmagift, das Thiochinanthren (I)

---

[1]) Curei, Arch. di farmacol. *4*, 2, 80 (1896).

[2]) Bei der Bedeutung, die dieser Körper besaß und voraussichtlich auch in Zukunft besitzen wird, sei die Literatur über ihn vollständig angeführt: V. Meyer, Darst. B. *19*, 3259 (1886). — Clarke, Darst. Soc. *101*, 1885 (1912). — Spica, Eigsch. Oxyd. Nachweis. Boll. Chim. Farm. *58*. 361 (1919): G. *49*, II, 299; C. *1920*, I, 321, III, 765. — Adams und Williamson, Phys. Konstanten. J. Washington Acad. of. Sc. *9*, 30 (1919); C. *1920*, III, 335. — Steinkopf, Herold und Stöhr, Darst. Oxyd. Versch. Derivate. B. *53*, 1007 (1920). — M. Gomberg, Darst. Am. Soc. *41*, 1414 (1919); C. *1920*, I, 196. — D. Harkins und T. Ewing, Oberfl. Tension gegenüber wäßr. Lösungen, Am. Soc. *41*, 1977 (1919); C. *1920*, I, 817. — Boulin und Linnow, Einw. von Wasser, C. r. *170*, 845; C. *1920*, I, 879. — Martin, Analyt. Kennzeichen. J. pharm. et chim. [7], *22*, 161; C. *1920*, III, 791. — Gibson und Pope, Darst. aus Äthylen, Soc. *117*, 271 (1920); C. *1920*, III, 127. — W. Davies, Soc. *117*, 297 (1920); C. *1920*, III, 144. — Helfrich und Reid, Derivate, Am. Soc. *42*, 1208 (1920); C. *1920*, III, 742. — F. Flury und H. Wieland, Über Kampfgasvergiftungen, Z. f. ges. exper. Medizin *13*, 367 (1921). — Mann und Pope, Darst. und Reaktionen. Soc. *121*, 594 (1922); C. *1922*, III, 1080. — Kramer, Verhalten, K. *31*, 150 (1922).

[3]) A. Hefftter, Arch. f. d. ges. Physiologie, *39*, 420.

[4]) H. Scheibler, B. *48*, 1815 (1915); *49*, 2595 (1916); *52*, 1903 (1919); Ar. *258*, 84 (1920).

$NC_9H_5\langle{}^{S}_{S}\rangle C_9H_5N$ (I)

ist aber völlig wirkungslos[1]).

In der Thienylchinolin-γ-carbonsäure (II), dem Thiophen-isologen des Atophans[2]), bewirkt der Thienylrest eine Verstärkung der antiphlogistischen und analgetischen Wirkung. Daneben tritt die eigentümliche Erscheinung auf, daß das Versuchstier in kurzer Zeit violett gefärbt wird und der Harn die Farbe einer Permanganatlösung bekommt, wobei besonders die Stellen zur Farbstoffbildung bevorzugt zu werden scheinen, die der gichtischen Erkrankung am leichtesten zugänglich sind.

Daß Acetthiophenid, $C_4H_3S \cdot NHCOCH_3$, das Thiophen-isologe des Antifebrins, physiologisch unwirksam ist, beruht wohl darauf, daß es hydrolytisch in Essigsäure und Thiophenin (Aminothiophen[3])) gespalten wird, das infolge seiner leichten Oxydierbarkeit und Polymerisierbarkeit in wirkungslose Produkte übergeführt wird.

II. Mercaptane.

Mercaptane (Thioalkohole bzw. -phenole, Alkyl- bzw. Arylsulfhydrate, Thiole) leiten sich vom Schwefelwasserstoff durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Alkyl bzw. Aryl ab. Über die Ableitung des Namens siehe Diergart, J. pr. (2) *99*, 283 (1919).

Darstellung der Mercaptane.

1. Als Thioderivate der Alkohole bzw. Phenole lassen sich die Mercaptane durch Ersatz des Sauerstoffs in jenen durch Erhitzen mit *Schwefelphosphor* erhalten[4]). Aus den Phenolen entstehen nebenher auch Ester der Phosphorsäure[5]). Die Umsetzung ist überhaupt nicht glatt, so daß sie als Darstellungsweise nicht zu verwenden ist[6]).

Dagegen kann man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die aus Alkoholen und katalytisch wirkender Thorerde sich bildenden *Thorinate*[7]) Mercaptane gewinnen:

$$ThO(OC_2H_5)_2 + 2\,H_2S = 2\,C_2H_5SH + ThO_2 + H_2O.$$

Bei primären Alkoholen der Fettreihe ist die Ausbeute so gut, daß das Verfahren zur Darstellung dienen kann; bei sekundären Alkoholen wird sie dadurch beeinträchtigt, daß z. T. unter Wasserabspaltung Olefine entstehen. Bei Thiophenolen ist die Ausbeute gering. Andere Oxyde wie Aluminium-

[1]) Edinger und Treupel, Therap. Monatsh. *1898*, 422.

[2]) Hartmann und Wybert, H. c. A. *2*, 60 (1919).

[3]) W. Steinkopf, A. *403*, 17, 31 (1914).

[4]) Pyrit vermag den Sauerstoff im Alkohol nicht durch Schwefel zu ersetzen, sondern spaltet diesen bei 300° katalytisch hauptsächlich in Wasserstoff und Acetaldehyd (Steinkopf und Kühne, A. *430*, 97 (1922)). [5]) Kekulé, Z. a. Ch. *1867*, 193.

[6]) Kekulé, A. *90*, 311 (1854). — Carius, A. *112*, 195 (1859); *119*, 289 (1861). — Kowalewsky, A. *119*, 303 (1861).

[7]) Sabatier und Mailhe, C. r. *150*, 823 (1910); C. *1910*, I. 1921.

oxyd, blaues Wolframoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd und Molybdänoxyd sind weniger wirksam[1]).

Kramer und Reid[2]) lassen Alkoholdampf und Schwefelwasserstoff in äquivalenten Mengen bei 380° über Bimstein streichen, der zu ⅓ mit Thoriumnitrat beladen ist und zuerst auf 270°, dann auf 400° erhitzt wurde. Sie erhalten dabei folgende Mercaptane:

	Ausbeute		Ausbeute
Methylmercaptan	41%	Butylmercaptan	52%
Äthylmercaptan	35 „	Isobutylmercaptan	45 „
Propylmercaptan	45 „	Isoamylmercaptan	47 „

2. Aus Halogenalkylen[3]) bzw. alkylschwefelsauren Salzen mit alkoholischem bzw. wässerigem Kaliumsulfhydrat.

$$C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5SH + KCl; \quad (1)$$

$$C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot OK + KSH = C_2H_5SH + K_2SO_4. \quad (2)$$

Zur **Darstellung von Äthylmercaptan** leitet man Chloräthyl in die alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat. Wasser scheidet das Mercaptan ab. Trocknen über Chlorcalcium und destillieren. Sdp. 73°.

Die Darstellung nach 2 ist in konzentrierter Lösung und mit großem Überschuß an Alkalisulfhydrat vorzunehmen, damit die Bildung von Alkalisulfid und damit die Entstehung von Alkylsulfid verhindert wird. Isolierung der reinen alkylschwefelsauren Salze ist dabei nicht nötig. Man mischt den Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt nach dem Erkalten, macht mit Soda schwach alkalisch, konzentriert stark und vermischt die durch Abfiltrieren von ausgeschiedenem Glaubersalz befreite Lösung mit einer Kalilösung 1 : 2, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, und destilliert[4]). Für die Darstellung aliphatischer Mercaptane ist dies die geeignetste Methode.

Darstellung von Methylmercaptan. 1500 ccm absoluten Methylalkohol läßt man in 750 ccm Schwefelsäure (gleiche Teile englische und Nordhäuser Schwefelsäure) in feinem Strahle einfließen. Nach dem Erkalten mit Eis verdünnen und in eine Lösung von 2750 g Krystallsoda unter Rühren eingießen. Die schwach alkalische Lösung stark eindampfen und die Mutterlauge des dabei ausgeschiedenen Glaubersalzes weiter konzentrieren. Diese Lösung wird mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 500 g Kali in 1000 ccm Wasser vermischt und die Mischung im Wasserbade erwärmt. Reaktion beginnt bei 30° und ist bald beendet. Die dabei entstehenden Gase werden durch zwei Waschflaschen geleitet, deren erste eine konzentrierte Lösung von 50 g Kali, deren zweite eine solche von 350 g Kali in 750 ccm Wasser enthält. Die erste absorbiert Schwefelwasserstoff, die zweite Methylmercaptan, während mitgebildetes Methylsulfid auf der Oberfläche schwimmt oder verdunstet. Die alkalische Lösung wird mit Bleiacetatlösung versetzt, solange sich noch schwarzes Schwefelblei ausscheidet. Filtrieren und das Filtrat tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzen. Das Mercaptan wird durch Kältemischung kondensiert, mit Pottasche getrocknet und rektifiziert. Sdp. 5,8°. Ausbeute: 200 g.

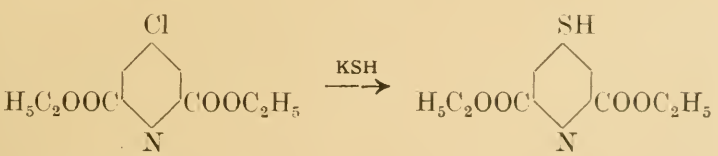
Für die Darstellung völlig reinen Methylmercaptans empfiehlt F. Arndt[5]) folgendes Verfahren:

[1]) Sabatier und Mailhe, C. r. *150*, 1217, 1569 (1910); C. *1910*, II, 288, 790.
[2]) R. L. Kramer und E. E. Reid, Am. Soc. *43*, 880 (1921); C. *1922*, I, 122.
[3]) Regnault, A. *34*, 25 (1840). [4]) Klason, B. *20*, 3407 (1888).
[5]) F. Arndt, B. *54*, 2236 (1921). — Obermeyer, B. *20*, 2919 (1887), (vgl. B. *18*, 2758 (1885)) hat reines Methylmercaptan durch Verseifung von Trithiocyanur-

S-Isothioharnstoff-Sulfat. 76 g Thioharnstoff, 50 ccm Wasser und 63 g Dimethylsulfat werden vorsichtig erwärmt, wobei alles in Lösung geht. Eine Probe darf mit Alkohol in der Wärme nichts ausscheiden und mit Salzsäure und Bariumchlorid keine nennenswerte Fällung geben. Man kocht kräftig ohne Rückfluß, bis ein dicker, kaum noch Flüssigkeit enthaltender Krystallbrei entstanden ist, fügt wenig kaltes Wasser und so viel Alkohol hinzu, daß das Volumen das doppelte des Krystallbreies wird, kühlt, saugt ab und wäscht mit etwas Alkohol nach. Ausbeute: 105 g an schneeweißem Sulfat. Aus dem Filtrat kann man durch erneutes Einkochen bis zum Spratzen und weiteres Verfahren wie oben noch 20 g erhalten.

Methylmercaptan. 70 g des Sulfats werden mit 100 ccm n/$_5$-NaOH in einem mit Rückflußkühler, Gasableitungsrohr, daran anschließendem, mit wenig verdünnter Schwefelsäure beschicktem Probierröhrchen, Chlorcalciumrohr und auf —15° gekühltem Kondensationsgefäß versehenen Kolben langsam erwärmt. Die freigemachte Isothioharnstoffbase zerfällt in Cyanamid, das sich zu Dicyandiamid polymerisiert, und Methylmercaptan, das in ruhigem Strome entweicht. Man steigert die Temperatur allmählich bis schließlich zu kräftigem Sieden, bis kein Gas mehr entweicht. Ausbeute: 21—22 g.

Auch aus *aromatischen Halogenverbindungen* lassen sich mit Kaliumsulfhydrat Thiophenole durch Erhitzen bei Gegenwart von *Kupferpulver* gewinnen, z. B. Thiosalicylsäure aus o-Chlorbenzoesäure[1]). γ-Chlorpyridin setzt sich erst bei 140° mit Kaliumsulfhydrat glatt zum γ-Pyridylmercaptan um. Dagegen reagiert γ-Chlordipicolinsäureester schon bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Bildung von γ-Mercaptodipicolinsäureester[2]):



β-Aminoäthylmercaptan wird aus Bromäthylphthalimid über das Mercaptoäthylphthalimid gewonnen[3]):

$$C_8H_4O_2 : NC_2H_4Br \xrightarrow{KSH} C_8H_4O_2 : NC_2H_4SH \xrightarrow{2\,H_2O} C_6H_4(COOH)_2 + H_2N \cdot C_2H_4SH.$$

Über die Darstellung von Mercaptanen aus Alkoholen, Phosphor, Natriumsulfat und Schwefelnatrium siehe B. Mereskowski, *JK 46*, 1082 (1914); C. *1915*, I, 982.

3. Die Darstellung von *Thioglykolen* der Form $(CH_2)x(SH)_2$ vollzieht sich besonders bei den höheren Kohlenstoffreihen aus Dihalogenkohlenwasserstoffen und Kaliumsulfhydrat nur mit mäßigen Ausbeuten. So wurde Pentamethylendithioglykol nur mit 60% Ausbeute gewonnen[4]), und auch die Darstellung des analogen Tetramethylenproduktes stieß auf Schwierigkeiten. Umständlicher aber mit besseren Ausbeuten lassen sich diese nach v. Braun[5]) über die entsprechenden Bisdithiourethane darstellen, die aus den Dihalogenkohlenwasserstoffen und den dithiocarbaminsauren Salzen organischer Basen entstehen und unter dem Einfluß überschüssigen Alkalis

säuremethylester dargestellt. Dessen Gewinnung durch Erhitzen von Rhodanmethyl mit Salzsäure im Rohr liefert aber sehr schlechte Ausbeuten.

[1]) D. R. P. 205450.

[2]) E. Koenigs und G. Kinne, B. *54*, 1357 (1921).

[3]) S. Gabriel und J. Colman, B. *45*, 1643 (1912). Siehe auch Gabriel, B. *22*, 1137 (1889). [4]) Autenrieth und Geyer, B. *41*, 4249 (1908).

[5]) J. v. Braun, B. *42*, 4568 (1909). Siehe auch v. Braun, B. *35*, 3368 (1902).

sehr glatt in Rhodankalium und die Kaliumverbindungen der Dithioglykole gespalten werden:

$$2\,H_2N\cdot CS\cdot SH\cdot NH_2R + J(CH_2)xJ = NH_2\cdot CS\cdot S(CH_2)x\cdot S\cdot CS\cdot NH_2 + 2\,RNH_2\cdot HJ;$$

$$NH_2\cdot CS\cdot S(CH_2)x\cdot S\cdot CS\cdot NH_2 + 4\,KOH = KS\cdot(CH_2)x\cdot SK + 2\,KSCN.$$

Auch in anderen Fällen, in denen die Behandlung mit Kaliumsulfhydrat unzulässig ist, wie z. B. bei den leicht Halogenwasserstoff abspaltenden hydroaromatischen Halogenverbindungen, bei denen zur Gewinnung der Mercaptane der Umweg über die entsprechenden Sulfonsäuren nötig war[1]), dürfte sich nach Ansicht v. Brauns der Weg über die Dithiourethane empfehlen.

4. *Säureester* werden beim Erhitzen mit alkoholischem Alkalisulfhydrat unter Bildung von Mercaptanen verseift[2]):

$$CH_3\cdot COOC_2H_5 + NaSH \xrightarrow{140^\circ} CH_3COONa + C_2H_5SH.$$

5. Mercaptane entstehen auch aus *Thioaldehyden* durch Einwirkung *biologischer* Agenzien, z. B. gärender Hefe. Dabei braucht der Thioaldehyd nicht in reiner Form dargestellt zu werden, sondern man bringt gewöhnlichen Aldehyd in geeigneter Weise mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak zusammen. Auf diesem Wege sind Äthyl-, n-Butyl- und Isoamylmercaptan gewonnen worden[3]).

6. *Thiophenole* entstehen aus den Kaliumsalzen aromatischer Sulfonsäuren mit Kaliumsulfhydrat. So hat Stadler[4]) durch Destillation von Kaliumbenzolsulfonat mit Kaliumsulfhydrat Thiophenol erhalten.

7. Die *Reduktion von Sulfochloriden* mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zinn und Salzsäure ist in der aromatischen Reihe zur Darstellung von nhiophenolen zu verwenden. In der aliphatischen Reihe hat die Methode Tur theoretische Bedeutung, da sie zeigt, daß in den Sulfochloriden und damit auch in den Sulfonsäuren der Schwefel direkt an Kohlenstoff gebunden ist. Auch Sulfinsäuren kann man so zu Mercaptanen reduzieren[5]). Näheres darüber siehe Bd. II. Seite 360.

Darstellung von Thiophenol. Man läßt zu einer unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzten Mischung von 2,5 Teilen Zinngranalien und 5 Teilen konzentrierter Salzsäure 1 Teil Benzolsulfochlorid fließen und erhitzt, bis der größte Teil des Zinns gelöst ist. Das Thiophenol wird mit Wasserdämpfen übergetrieben.

8. Auch die *Reduktion von Disulfiden* führt zu Mercaptanen. Nach Lecher[6]) läßt sie sich auch mit Hilfe von Alkalimercaptid durchführen,

---

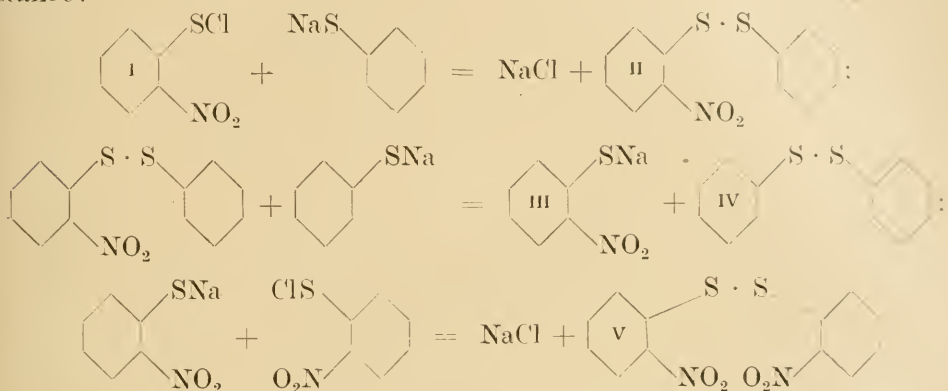
[1]) Borsche und Lange, B. *39*, 392, 2346 (1906).

[2]) Auger und Billy, C. r. *136*, 556 (1903).

[3]) Neuberg und Nord, B. *47*, 2264 (1914); Bi. Z. *67*, 46 (1914). — Nord, B. *52*, 1207 (1909). [4]) Stadler, B. *17*, 2080 (1880).

[5]) Vogt, A. *119*, 143, 152 (1861). — R. Schiller und R. Otto, B. *9*, 1587 (1876). — Bourgeois, Rec. *18*, 426 (1899). Siehe auch Roos, B. *21*, 619 (1888). — Edinger, B. *41*, 937 (1908). — C. Schwalbe, B. *39*, 3102 (1906), hat versucht, analog der Phenolschmelze durch Kaliumsulfhydratschmelze von Alkalisulfonaten zu Thiophenolen zu kommen, und zwar unter Berücksichtigung der Zersetzlichkeit der Sulfhydrate durch Schmelzen unter Druck. Aus benzolsulfonsaurem Natrium erhielt er nur Spuren eines stark mercaptanartig riechenden Öles; bei Verwendung von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium erhielt er zwar neben β-Naphthol β-Thionaphthol, doch waren die Ausbeuten außerordentlich wechselnd. [6]) H. Lecher, B. *53*, 591 (1920).

nämlich dann, wenn dieses leichter oxydabel ist als das Mercaptid, das dem Disulfid zugrunde liegt. So erhielt er, als er o-Nitrophenylschwefelchlorid (I) und Thiophenolnatrium zum Disulfid II umsetzen wollte, im wesentlichen ein Gemisch der beiden entsprechenden Disulfide IV und V. Er erklärt das so, daß das primär entstehende o-Nitrodiphenyldisulfid (II) sofort zum Natriumphenylmercaptid reduziert wird, wobei Diphenyldisulfid (IV) und Natrium-o-nitrophenylmercaptid (III) entstehen. Die gleichzeitige Bildung von o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid (V) kommt durch Reaktion zwischen o-Nitrophenylschwefelchlorid und gebildetem o-Nitrothiophenolnatrium (III) zustande:



Nach Schiller und Otto[1]) werden *Disulfide* durch Ätznatron in Mercaptan und sulfinsaures Salz gespalten. Die Ausbeuten sind dabei nicht befriedigend. Nach Otto und Rössing[2]) gelingt ihre Überführung in Mercaptane ziemlich glatt durch Kaliumsulfid:

$$R \cdot S \cdot S \cdot R + 2\,K_2S = 2\,R \cdot SK + R_2S.$$

Brand[3]) kombinierte Ätznatron und Natriumsulfid und konnte so auch Nitroaryldisulfide, die anderen Reduktionsmitteln einen besonderen Widerstand entgegensetzten[4]), reduzieren:

$$4\,(C_6H_4(NO_2)S)_2 + 2\,Na_2S + 6\,NaOH = 8\,C_6H_4(NO_2) \cdot SNa + Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Die Ausbeute an o-Nitrophenylthioglykolsäure beträgt nach diesem Verfahren nur 50—60%[5]); sie ließ sich nach Claaß[6]) durch Verwendung von Traubenzucker als Reduktionsmittel zu einer quantitativen gestalten. Dabei verwendet man auf 1 Mol. Disulfid 1 Mol. Traubenzucker und 3—4 Mol. Ätznatron. Auch bei anderen Disulfiden hat sich die Methode bewährt, und da Aryldisulfide gut krystallisierende und leicht zu reinigende Substanzen sind, wird man sie zur Darstellung von Arylmercaptanen mit Vorteil verwenden können.

Die Disulfid-Reduktionsmethode benutzt auch Friedländer[7]) zur **Darstellung von Thioglykolsäure,** ein Verfahren, dem nach Holmberg und Mattison[8]) vor den

[1]) Schiller und Otto, B. *9*, 1637 (1876).
[2]) Otto und Rössing, B. *19*, 3129 (1886).
[3]) K. Brand, B. *42*, 3463 (1909).
[4]) Cleve, B. *21*, 1099 (1888). — Ekbom, B. *35*, 654 (1902).
[5]) D. R. P. 228868. [6]) M. Claaß, B. *45*, 2424 (1912).
[7]) P. Friedländer, B. *39*, 1066 (1906).
[8]) Holmberg und Mattison, A. *353*, 124 (1907).

sonst vorgeschlagenen Methoden[1]) der Vorzug gebührt. Er setzt chloressigsaures Natrium mit Natriumdisulfid in wäßriger Lösung zur Dithioglykolsäure um, reduziert diese, ohne sie zu isolieren, mit Zinkstaub und Säure und scheidet sie aus neutraler Lösung mit Kochsalz fast vollständig aus. Holmberg und Mattison verwenden statt des Zinkstaubes granuliertes Zink in 50% Überschuß und extrahieren nach dem Filtrieren mit Äther. Das dabei in den Äther gehende Chlorzink bleibt bei der Vakuumdestillation zurück, ohne dieselbe zu erschweren. Ausbeute nicht über 80%.

9. Bei der Einwirkung von *xanthogensauren Salzen* auf *Diazoniumsalze* bilden sich Arylester der Xanthogensäuren; diese liefern bei der Verseifung Thiophenole[2]):

$$C_6H_5N_2Cl + KS \cdot CS \cdot OC_2H_5 = C_6H_5S \cdot CS \cdot OC_2H_5 + KCl + N_2;$$
$$C_6H_5S \cdot CS \cdot OC_2H_5 + 5\,H_2O = C_6H_5SH + C_2H_5OH + CO_2 + H_2S.$$

Diese Methode ist zur Darstellung von Thiophenolen gut brauchbar. Die Umsetzung verläuft meist bei 70°[3]).

Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Diazoniumsalze kann man zuweilen Thiophenolsulfonsäuren erhalten[4]):

Meist entstehen dabei Sulfide[5]).

10. *Arylmagnesiumhalogenide* bilden mit *Schwefel* Anlagerungsprodukte, die durch Säuren unter Thiophenolbildung zerlegt werden[6]):

$$C_6H_5MgBr \xrightarrow{S} C_6H_5S \cdot MgBr \xrightarrow{HCl} C_6H_5 \cdot SH + MgClBr.$$

11. Auch durch Einwirkung von *Schwefel* auf *Benzolkohlenwasserstoffe* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bilden sich Thiophenole[7]):

$$C_6H_6 + S \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5SH + HCl.$$

Nebenbei entsteht Phenylsulfid und Diphenylendisulfid.

12. *Alkylrhodanide* spalten sich mit nascierendem Wasserstoff in Mercaptane und Blausäure, die weiter zu Methylamin reduziert wird[8]):

$$C_2H_5 \cdot SCN + 3\,H_2 = C_2H_5 \cdot SH + CH_3 \cdot NH_2.$$

Auch Trimethylenmercaptan, $HS \cdot (CH_2)_3 \cdot SH$, ist durch Reduktion von Trimethylenrhodanid mit Zink und Salzsäure erhalten worden[9]).

Durch Einwirkung 10%igen alkoholischen Alkalis erhielt Gattermann[10]) aus *Rhodananthrachinonen* mit größter Leichtigkeit Anthrachinonmercaptane. Versetzt man die alkoholisch-alkalischen Lösungen der intensiv gefärbten Mercaptansalze mit Wasser und säuert an, so fallen die freien Mercaptane als gelbe, orangerote oder violette Niederschläge aus. Die Darstellung reiner,

---

[1]) Biilmann, A. *339*, 351 (1905); *348*, 120 (1906). — Holmberg, J. pr. [2], *71*, 273 (1905). — Carlson, B. *39*, 732 (1906).

[2]) Beim Erhitzen für sich werden sie in Sulfide übergeführt:

$$C_6H_5S \cdot CS \cdot OC_2H_5 = C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + COS.$$

[3]) Leuckhardt, J. pr. [2], *41*, 184 (1890).

[4]) Klason, B. *20*, 349 (1887). [5]) Ziegler, B. *23*, 2471 (1890).

[6]) Taboury, C. *1908*, II, 1349.

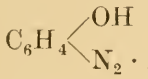
[7]) Friedel und Crafts, A. ch. [6], *14*, 437 (1888).

[8]) A. W. Hofmann, B. *1*, 177 (1868). [9]) Hagelberg, B. *23*, 1083 (1890).

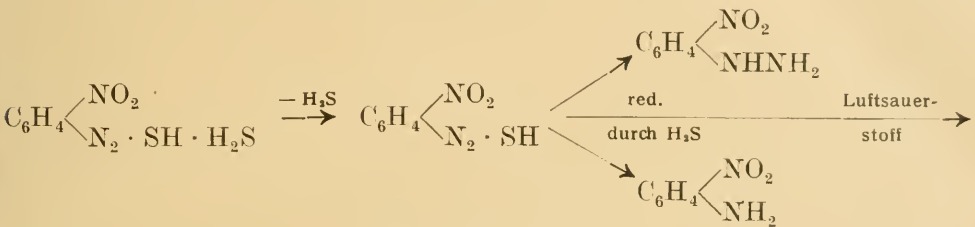
[10]) Gattermann, A. *393*, 116 (1912).

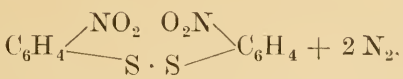
krystallisierter Mercaptane ist wegen ihrer außerordentlich leichten Oxydierbarkeit zu Disulfiden schwierig, doch lassen sich Abkömmlinge aus ihren alkalischen Lösungen leicht gewinnen.

Erwähnt seien noch Körper, die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *Diazophenole* entstehen und als Additionsprodukte von Schwefelwasserstoff an Diazophenolsulfhydrate angesehen werden, so der o- und p-Diazophenolsulfhydratschwefelwasserstoff



Der Körper bildet rote Nadeln, die nur bei 0° einige Zeit beständig sind[1]). Das aus p-Nitrodiazobenzol in ponceauroten Nadeln entstehende Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid (I) ist beständiger; es schmilzt bei 86° unter Zersetzung, die wohl folgendermaßen verläuft:





so daß als Endprodukte p-Nitrophenylhydrazin, p-Nitranilin und p-Nitrophenyldisulfid vorliegen[2]).

Elektrolytische Reduktion von Sulfochloriden zu Mercaptanen: F. Fichter und Bernoulli, Z. El. *13*, 310 (1907). — Darst. v. Mercaptanen aus Diazosalzen und sulfokohlensaurem Kali: G. Lustig, G. *21*, 213 (1891). — Tert. Butylmercaptan aus tert. Butyljodid und Schwefelzink: L. Dobbin, Ch. N. *61*, 312 (1890); C. *1890*, II, 232.

Reaktionen der Mercaptane.

Mercaptidbildung: Mercaptane bilden mit Metalloxyden und Hydroxyden „Mercaptide" genannte Salze, die mit viel kaltem Wasser nur wenig, mit heißem vollständig hydrolysiert werden. Sie unterscheiden sich durch diesen Säurecharakter scharf von den Alkoholen, deren Metallverbindungen — die Alkoholate — schon durch wenig Wasser völlige Hydrolyse erleiden. Mercaptide von Gold, Platin, Iridium und Palladium entstehen aus den Chloriden unter Chlorwasserstoffentwicklung[3]).

Beim Erhitzen zerfallen sie in Metallsulfid und Dialkylsulfid[4]):

$$(CH_3 \cdot S)_2Pb = (CH_3)_2 \cdot S + PbS.$$

Nur die Quecksilbermercaptide geben dabei Quecksilber und Dialkyldisulfid[5]):

$$(C_2H_5S)_2Hg = (C_2H_5S)_2 + Hg.$$

---

[1]) A. Hantzsch und H. Freese, B. *28*, 3237 (1895).
[2]) E. Bamberger und E. Kraus, B. *29*, 272 (1896).
[3]) K. A. Hofmann und Rabe, Z. ang. *14*, 293 (1897). — Vgl. F. Herrmann, B. *38*, 2813 (1905). [4]) Klason, B. *20*, 3412 (1887).
[5]) Otto, B. *13*, 1289 (1880).

Oxydation: Mercaptane lassen sich leicht oxydieren, durch schwache Oxydationsmittel, schon *Luft*, besonders bei Gegenwart von Ammoniak oder Hydroxylamin[1]) zu Disulfiden

$$2\,R\cdot SH + O = R\cdot S\cdot S\cdot R + H_2O,$$

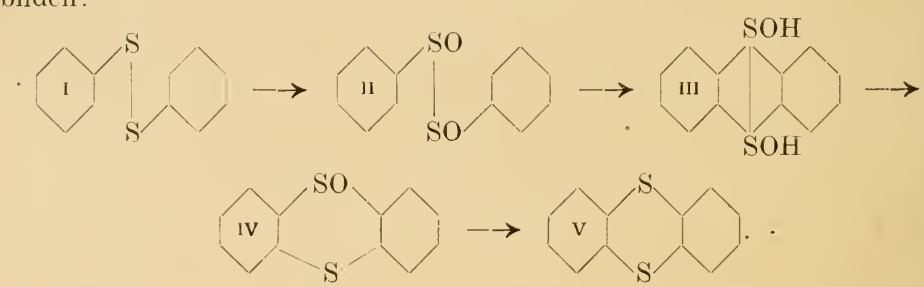
durch starke Oxydationsmittel wie *Salpetersäure* zu Sulfonsäuren:

$$R\cdot SH + 3\,O = R\cdot SO_3H.$$

Die Einwirkung von *Jod* auf Natriummercaptide gibt ebenfalls Disulfide[2]):

$$2\,R\cdot SNa + 2\,J = R\cdot S\cdot S\cdot R + 2\,NaJ.$$

Auch konzentrierte *Schwefelsäure* erzeugt aus aliphatischen Mercaptanen Disulfide[3]). Aus Thiophenolen bilden sich primär ebenfalls solche[4]). Unter auffälligen Farberscheinungen lösen sie sich aber rascher oder langsamer in der konzentrierten Säure auf, indem schweflige Säure frei wird und *Thianthrene* entstehen[5]). Deren Menge ist wesentlich abhängig von der Konzentration der Schwefelsäure; sie beträgt 10—20% des angewandten Thiophenols und steigt nur beim Thio-p-kresol bis auf fast 50%. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich so, daß die Disulfide (I) zu Disulfoxyden (II) oxydiert und diese zu hypothetischen Verbindungen der Form III kondensiert werden. Unter Wasserabspaltung geben diese Monosulfoxyde (IV), die, wie sich durch Versuche beweisen läßt, durch Sauerstoffabgabe Thianthrene (V) bilden:



Die Thianthrene zeigen in vorzüglicher Weise die Erscheinung der Halochromie; sie geben mit konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure, Zinnchlorid, Chlorzink, Aluminiumchlorid u. a. gefärbte, z. T. krystallisierte Salze.

Das 2-Anilido-3-mercapto-1,4-naphthochinon VI, dessen Natriumsalz aus 2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinon und Natriumsulfid entsteht, wird durch Luft ebenfalls leicht oxydiert, aber nicht zum entsprechenden Disulfid, sondern unter Bildung eines Thiazinringes zum [lin.(Benzonaphtho)-parathiazin]-5,10-chinon (VII). Weitere Oxydation liefert dessen Sulfoxyd bzw. Sulfon. Aus dem Sulfoxyd (VIII) entsteht mit rauchender Salzsäure das Naphthophenazthioniumchlorid (IX), das beim Erwärmen leicht zum 2-Chlor-[lin.(benzonaphtho)-parathiazin]-5,10-chinon (X) umgelagert wird. Re-

[1]) Faßbender, B. *21*, 1471 (1888).

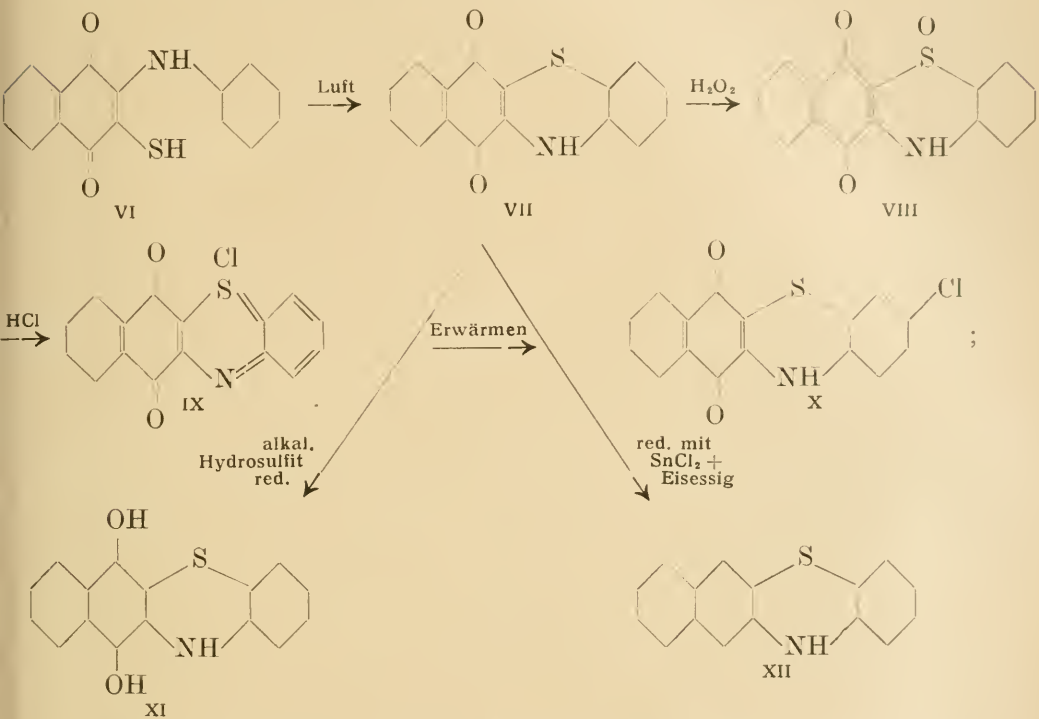
[2]) Kekulé und Linnemann, A. *123*, 277 (1862).

[3]) Erlenmeyer sen. und Lisenko, J. *1861*, 590. — Bildung von Ätherschwefelsäuren wie bei den Alkoholen tritt nicht ein. — Über Oxydationsprodukte von Mercaptursäuren siehe G. König, Z. *16*, 525 (1892); C. *1892*, II, 159.

[4]) Stenhouse, A. *149*, 250 (1869).

[5]) K. Fries und W. Volk, B. *42*, 1170 (1909).

duktion des Körpers VII mit alkalischem Hydrosulfit gibt das Natriumsalz des 5,10-Dioxy-[lin.(benzonaphtho)-parathiazins] (XI), während Zinnchlorür und Eisessig die Muttersubstanz aller dieser Verbindungen, das *lin.(Benzonaphtho)-parathiazin* (XII) entstehen läßt. Durch Substitution des Anilidorestes oder Variierung der Chinonkomponente im Ausgangsmaterial VI lassen sich Derivate des Parathiazins darstellen[1]).



VI VII VIII IX X XI XII

Während *Thiophenol* mit *Phosphortrichlorid* Thiophenol-*S*-chlorphosphin, $C_6H_5 \cdot S \cdot PCl_2$, gibt, das an der Luft in Thiophenol-*S*-phosphin, $(C_6H_5S)_3P$, übergeht[2]), wird es von *Phosphorpentachlorid* bzw. *-bromid* zu Disulfid oxydiert[3]).

Thionylchlorid bildet mit *Natriumäthylmercaptid* nur Äthyldisulfid neben kohligen Produkten[4]); mit freiem Mercaptan reagiert es dagegen anscheinend quantitativ nach der Gleichung

$$4\,R \cdot SH + SOCl_2 = R_2S_2 + R_2S_3 + H_2O + 2\,HCl$$

unter Bildung von Alkyldi- und trisulfid[5]). *Sulfurylchlorid* wirkt auf Mercaptane nur oxydierend und bildet Disulfid[6]). Holmberg[7]) hat das Sulfurylchlorid mit gutem Erfolge zur Darstellung von Äthyldisulfid, Äthylendisulfid und Disulfidessigsäure verwandt. Mercaptane und „Schwefeldichlorid" geben Gemische von Di- und Tetrasulfiden[8]).

[1]) K. Fries und F. Kerkow, A. *427*, 281 (1922).
[2]) Michaelis und Linke, B. *40*, 3419 (1907).
[3]) Autenrieth und Geyer, B. *41*, 4256 (1908). Siehe auch C. Vogt, A. *119*, 148 (1861). [4]) Prinz, A. *223*, 375 (1884).
[5]) Holmberg, A. *359*, 89 (1908).
[6]) Courant und Richter, B. *18*, 3178 (1885).
[7]) Holmberg, a. a. O., 91. [8]) Ebenda, 87.

Mercaptal- bzw. Mercaptolbildung: Zweiwertige Mercaptane der Form $>C(SH)_2$ sind in freier Form ebensowenig bekannt wie die entsprechenden Alkohole. Derivate davon sind die unter der kondensierenden Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink durch Reaktion der Mercaptane mit Aldehyden oder Ketonen entstehenden Mercaptale bzw. Mercaptole, Verbindungen, die den Acetalen analog sind[1]):

$$R_2 \cdot CO + 2\,HS \cdot R' = R_2 \cdot C\begin{matrix}SR'\\SR'\end{matrix}$$

Wahrscheinlich verläuft die Bildung der Mercaptale in zwei Phasen:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C=O \xrightarrow{HS\cdot R'} \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\SR'\end{matrix} \xrightarrow{HS\cdot R'} \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SR'\\SR'\end{matrix} + H_2O,$$

d. h. es lagert sich zuerst nur ein Molekül Mercaptan an den Aldehyd an und erst dann reagiert ein zweites unter Wasseraustritt und Mercaptalbildung. Das geht daraus hervor, daß es möglich war, durch sukzessive Einwirkung zweier verschiedener Mercaptane auf Aldehyde zu unsymmetrischen Mercaptalen zu kommen:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C=O + HS\cdot R' \rightarrow \left[\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\SR'\end{matrix}\right] \xrightarrow{HS\cdot R''} \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SR''\\SR'.\end{matrix}$$

α-Ketonsäuren verhielten sich analog, während bei Ketonen die Isolierung gemischter Mercaptole nicht gelang, so daß wohl bei ihnen die Reaktion in einer Phase unter sofortiger Mercaptolbildung verlaufen dürfte.

Bei der technischen Darstellung des *Acetondiäthylmercaptols*[2]), das Zwischenprodukt bei der Sulfonalgewinnung ist, vermeidet man das Arbeiten mit dem höchst übelriechenden Äthylmercaptan, indem man Aceton statt mit diesem mit äthylthioschwefelsaurem Natrium[3]) bei Gegenwart von Salzsäure zur Reaktion bringt. Dabei zersetzt sich dieses in Mercaptan, das sich sofort mit dem Aceton umsetzt.

Analog liefert *Thioglykolsäure* mit Aldehyden und Ketonen Mercaptal- bzw. Mercaptolsäuren[4]), z. B. mit Formaldehyd die *Methylenbisthioglykolsäure*[5]):

$$H_2CO + \begin{matrix}HS\cdot CH_2\cdot COOH\\HS\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix} = H_2C\begin{matrix}S\cdot CH_2\cdot COOH\\S\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix} + H_2O$$

Darstellung von Methylenbisthioglykolsäure. Man mischt 2 Mol. Thioglykolsäure und 1 Mol. Formaldehyd in 40%iger Lösung, wobei sofort unter gelinder Erwärmung Reaktion eintritt. Ein Kondensationsmittel (Salzsäure oder Schwefelsäure) ist hier nicht nötig, vergrößert aber die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach dem Erkalten erhält man die Säure als blendend weiße Krystallmasse, die erst aus Essigester-Benzol 1 : 5, dann aus Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 128,5—129°.

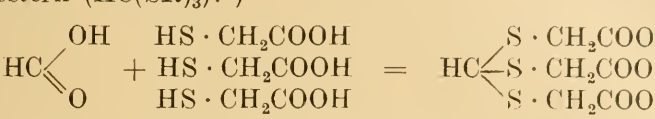
Formaldehyddiäthylmercaptal wird auch aus Methylenchlorid- oder -jodid mit Natriumäthylmercaptid erhalten.

In umfangreichen Arbeiten hat Th. Posner den Einfluß von C = C-

[1]) Baumann, B. *18*, 883 (1885); *19*, 2803 (1886).
[2]) Baumann, a. a. O.
[3]) Bayer u. Co., D. R. P. 46333; B. *22*, Ref. 115 (1889).
[4]) Bongartz, B. *21*, 478 (1888).
[5]) Holmberg und Mattison, A. *353*, 123 (1907)

Doppelbindungen und Carbonylgruppen auf die Mercaptolbildung studiert. Im einzelnen kann darauf hier nicht eingegangen werden; es sei nur auf die Literatur verwiesen[1]).

Auch *Ameisensäure* vermag mit *Mercaptanen*, z. B. mit Thioglykolsäure zu reagieren. Dabei tritt jedoch auch die Hydroxylgruppe in Mitwirkung unter Bildung von Methintrithioglykolsäure bzw. o-Trithioameisensäureestern ($HC(SR)_3$):[2])

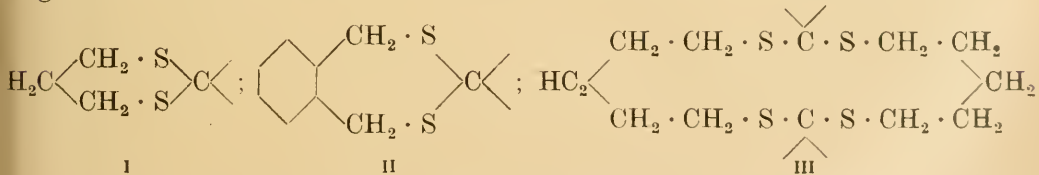


Die o-Trithioameisensäureester sind gegen Alkalien sehr beständig, durch Mineralsäuren jedoch leicht zu Ameisensäure und den betr. Mercaptanen verseifbar.

Mercaptale und Mercaptole sind gegen Säuren und Alkalien sehr beständig. Da sie ihrer Konstitution nach auch als Disulfide anzusprechen sind, lassen sie sich zu Disulfonen der Form

oxydieren. Die aus Mercaptalen resultierenden enthalten ein (die Derivate des Formaldehyds sogar zwei) reaktionsfähige Wasserstoffatome; sie sind daher im Gegensatz zu den sich von Mercaptolen ableitenden in Alkalien leichter löslich als in Wasser.

Nach Autenrieth und seinen Mitarbeitern[3]) kondensieren sich auch *zweiwertige Mercaptane* verhältnismäßig leicht mit Aldehyden und Ketonen, in diesem Falle unter Bildung cyclischer Verbindungen, denen 6-, 7- oder sogar 16-gliedrige Ringsysteme zugrunde liegen, je nachdem sie aus Trimethylen- (I), o-Xylylen- (II) oder Pentamethylensulfhydrat (III) dargestellt werden:



I II III

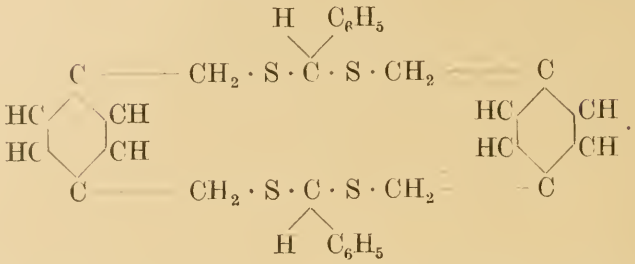
p-Xylylensulfhydrat geht mit *aromatischen* Aldehyden ebenfalls solche Kondensationen ein, wenn in das im Verhältnis gleicher Moleküle hergestellte Gemisch der beiden Komponenten Chlorwasserstoff unter Eiskühlung geleitet wird, und bildet dabei unter Ringschluß in p-Stellung durchaus beständige, prächtig krystallisierende 18gliedrige schwefelhaltige Ringsysteme, die als cyclische Duplo-p-xylylenmercaptale der betreffenden Aldehyde bezeichnet

[1]) Posner, B. *32*, 2801 (1899); *33*, 2983 (1900); *34*, 2643 (1901); *35*, 493, 799, 2343 (1902); *36*, 296 (1903); *37*, 502 (1904); *38*, 646 (1905); *40*, 4788 (1907).

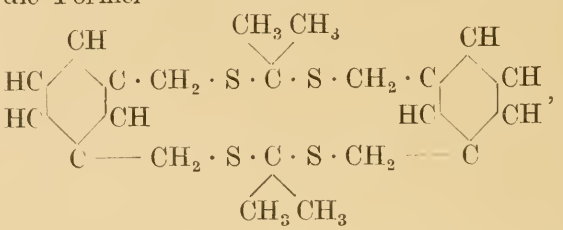
[2]) Holmberg, A. *353*, 131 (1907). Siehe auch B. *40*, 1740 (1907), sowie Houben und Schultze, B. *44*, 3235 (1912); Houben, B. *45*, 2942 (1913).

[3]) Autenrieth und Hennings, B. *35*, 1388 (1902). — Autenrieth und Brünnig, B. *36*, 183 (1903). — Autenrieth und Geyer, B. *41*, 4249 (1908). — Autenrieth und Beuthel, B. *42*, 4346 (1909). Siehe auch A. Koetz, B. *33*, 729 (1900).

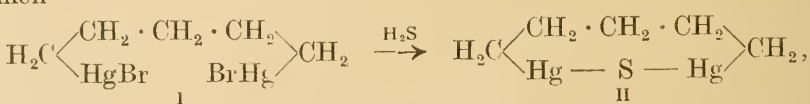
werden. Der aus p-Xylylensulfhydrat und Benzaldehyd entstehenden Verbindung kommt z. B. folgende Formel zu:



Auch m-Xylylensulfhydrat konnte wenigstens mit Aceton in analoger Weise kondensiert werden[1]). Das dabei gebildete Duplo-m-xylylenmercaptal des Acetons besitzt die Formel

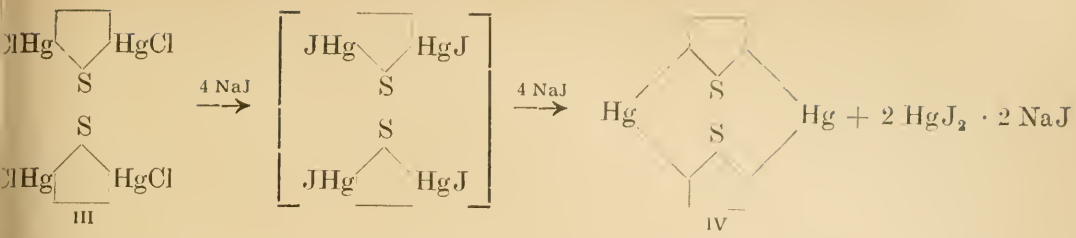


es liegt ihm also ein 16gliedriges Ringsystem zugrunde. Nach den Untersuchungen v. Brauns[2]) bilden sich cyclische Sulfide mit nur *einem* Schwefelatom im Ring (mit Ausnahme solcher mit 4 C-Atomen) nur schwer und neigen leicht zu Polymerisationen. Dagegen vollzieht sich die Bildung der verschiedenen Ringe mit 2 oder 4 Schwefelatomen derartig leicht, daß man nach v. Braun zu dem Schluß gelangen könnte, „daß bei Gegenwart von mehreren Atomen Schwefel die Bildung einer geschlossenen Kette überhaupt keine Funktion der Gliederzahl mehr ist". Die leichte Entstehung erstreckt sich auch auf solche hochgliedrigen, cyclischen Gebilde, die außer Schwefel ein anderes Heteroatom, z. B. Quecksilber im Ringe enthalten. So schließt sich nach S. Hilpert und G. Grüttner[3]) das Pentamethylen-1,5-diquecksilberdibromid (I) schon beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine pyridinische Lösung zum 8gliedrigen Ringe des entsprechenden Sulfides (II) zusammen



und das 2,5-Diquecksilberchloridthiophen (III) (und seine Homologen) gibt in Pyridinlösung durch Behandeln mit Jod- oder Rhodannatrium nach Steinkopf, Bielenberg und Augestad-Jensen[4]) das 2,5,2′,5′-*Diquecksilberdithienylen* (IV), bzw. dessen Homologe, beides durchaus beständige, nicht schmelzende, amorphe Verbindungen:

[1]) Autenrieth und Beuthel, a. a. O., Seite 4357.
[2]) v. Braun, B. *43*, 545, 3220 (1910).
[3]) S. Hilpert und G. Grüttner, B. *47*, 179 (1914).
[4]) W. Steinkopf, W. Bielenberg und H. Augestad-Jensen, A. *430*, 63 (1922).



Weitere Reaktionen. Mercaptane addieren sich unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff an *Nitrile* analog wie Alkohole und liefern dabei die Chlorhydrate von *Imidothioäthern*[1]),

$$R \cdot CN + R' \cdot SH \xrightarrow{HCl} R \cdot C\begin{matrix}NH\\SR'\end{matrix} \cdot HCl$$

Verbindungen, die man auch durch Alkylieren von Thioamiden erhalten kann[2]):

$$R \cdot C\begin{matrix}NH_2\\S\end{matrix} \longrightarrow R \cdot C\begin{matrix}NH\\SH\end{matrix} \longrightarrow R \cdot C\begin{matrix}NH\\SR'\end{matrix}$$

Während aber *Trichloracetonitril* mit Methylalkohol schon ohne Chlorwasserstoff bei Gegenwart eines geeigneten Katalysators wie Trichloracetamid, Aceton usw. freien *Trichloracetimidomethyläther* gibt und andererseits das aus den Componenten mit Chlorwasserstoff zu erwartende Chlorhydrat des Imidoäthers selbst in Kältemischung spontan in Trichloracetamid und Chlormethyl zerfällt, eine Reaktion, die andere Imidoätherchlorhydrate erst bei höherer Temperatur zeigen[3]) reagiert Trichloracetonitril mit *Methylmercaptan* allein auch bei Gegenwart entsprechender Katalysatoren nicht, und bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bildet sich in normaler Reaktion das Chlorhydrat des *Trichloracetimidothiomethyläthers*[4]).

Mit überschüssigem *Rhodan* reagieren Mercaptane unter Bildung von *Alkylschwefelrhodaniden* (siehe diese).

Ungesättigte zweiwertige Mercaptane der Form $HS \cdot CH : CH \cdot SH$ und $HS \cdot C : C \cdot SH$ sind nicht bekannt. Derivate davon erhält man durch Umsatz von Dichloräthylen mit Mercaptiden[5]), z. B. gibt Kaliumbenzylmercaptid das Dibenzyldithioäthylen (I); dies addiert Brom und aus dem dabei entstehenden Dibenzyldithioäthylendibromid (II) erhält man mit Kalilauge in Alkohol das Dibenzyldithioacetylen (III):

$$2\,C_6H_5CH_2 \cdot SK + \begin{matrix}Cl \cdot CH\\\|\\Cl \cdot CH\end{matrix} \longrightarrow \underset{I}{\begin{matrix}CH \cdot S \cdot CH_2C_6H_5\\\|\\CH \cdot S \cdot CH_2C_6H_5\end{matrix}} \xrightarrow{2\,Br} \underset{II}{\begin{matrix}CHBr \cdot S \cdot CH_2C_6H_5\\|\\CHBr \cdot S \cdot CH_2C_6H_5\end{matrix}}$$

$$\xrightarrow{2\,KOH} \underset{III}{\begin{matrix}C \cdot S \cdot CH_2C_6H_5\\\|\\C \cdot S \cdot CH_2C_6H_5\end{matrix}}.$$

[1]) Pinner und Klein, B. *11*, 1825 (1878); A. Bernthsen, A. *197*, 341 (1879); Autenrieth und Brüning, B. *36*, 3464 (1903). [2]) Bernthsen, a. a. O.

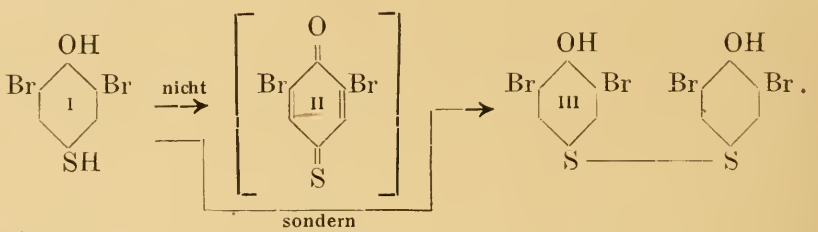
[3]) Steinkopf, B. *40*, 1643 (1907); Steinkopf u. Semmig, B. *53*, 1149 (1920). S. a. Houben, B. *46*, 2831 (Anm.) (1913).

[4]) Steinkopf und S. Müller, Dipl. Arb. des Letzteren, Dresden 1923.

[5]) E. Fromm, Benzinger und Schäfer, A. *394*, 325 (1912).

Über einen Fall von sterischer Hinderung in der Reaktionsfähigkeit bei Phenylendimercaptanen berichten Zincke und Krüger[1]); danach läßt sich das Dithioresorcin leicht chlorieren und bromieren, im Gegensatz zum Dithiohydrochinon, das unter den gleichen Umständen nicht angegriffen wird. Offenbar sind nur die in p-Stellung zu den SH-Gruppen befindlichen Wasserstoffatome reaktionsfähig.

Der Versuch der Oxydation von Dibromthiohydrochinon (I) zu dem geschwefelten Chinon (II) gelang nicht; statt dessen wurde das entsprechende Disulfid (III) erhalten[2]):



Verbindung von Äthylmercaptan und Wasser: H. Müller, Ar. *200*, 147 (1872). — Einw. von Phosgen auf Amylmercaptan: H. Schöne, J. pr. [2], *30*, 416 (1885); *32*, 241 (1885). — Diazotierung o-amidierter arom. Mercaptane: P. Jacobson, B. *21*, 3104 (1888); P. Jacobson und E. Ney, B. *22*, 904 (1889). A. Bernthsen, 61. Natf.-Vers. Köln, Abt. f. Chemie, S. 1609. — Einw. von Mercaptiden auf Chinone: Grindley und Sammis. Am. *19*, 290 (1897); C. *1897*, I, 977.

III. Sulfide oder Thioäther.

Sulfide oder Thioäther sind Verbindungen vom Typus R · S · R, wobei die beiden R gleiche oder verschiedene, auch substituierte Kohlenwasserstoffreste sein können.

Darstellung der Thioäther.

In den Sauerstoffäthern läßt sich der Sauerstoff mit Hilfe von *Schwefelphosphor* durch Schwefel ersetzen[3]). Das Verfahren eignet sich zur Darstellung im allgemeinen nicht.

Besser ist die Destillation von *Halogenalkylen* oder *alkyschwefelsauren Salzen* mit *Kaliumsulfid*:

$$2\,C_2H_5J + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2\,KJ;$$
$$2\,C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2\,K_2SO_4.$$

Im zweiten Falle ist ein Überschuß von Kaliumsulfid von Vorteil. Wie bei der Darstellung von Mercaptanen ist dabei die Isolierung des reinen alkylschwefelsauren Salzes nicht nötig. Man arbeitet, wie dort angegeben, aber unter Anwendung einer nur zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kalilauge[4]).

Auch der *Rhodanrest* läßt sich mit *Schwefelalkali* umsetzen, z. B. ent-

[1]) Th. Zincke und Krüger, B. *45*, 3469 (1912).
[2]) Th. Zincke und W. Glahn, B. *40*, 3039 (1907).
[3]) Kekulé, A. *90*, 311 (1854).
[4]) Klason, B. *20*, 3412 (1887).

steht Äthylensulfid aus α-Chlor-β-thiocyanäthan bzw. aus Äthylendithiocyanat mit wässeriger Natriumsulfidlösung[1]):

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot Cl \\ | \\ CH_2 \cdot SCN \end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix} CH_2 \cdot SCN \\ | \\ CH_2 \cdot SCN \end{matrix} \xrightarrow{2\,Na_2S} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! S.$$

Wendet man statt des Alkalisulfids ein Mercaptid an, so kann man zu gemischten Äthern gelangen[2]):

$$CH_3J + C_2H_5 \cdot SNa = CH_3 \cdot S \cdot C_2H_5 + NaJ.$$

Die Methode ist auch zur Darstellung aromatischer Thioäther anwendbar, doch verwendet man dabei zweckmäßig Bleimercaptide und von den Halogenbenzolen am besten die Bromverbindungen[3]). Die Arbeitsweise, die auch bei homologen Benzolen gute Ausbeuten gibt, versagt zuweilen bei substituierten Arylsulfiden, z. B. beim o,o-Dimethoxyphenylsulfid. Oder man bringt — und das ist die am allgemeinsten anwendbare Darstellungsmethode — Natriummercaptide mit Jodbenzolen bei Gegenwart von *Kupferpulver* zur Reaktion[4]).

Darstellung von Diphenylsulfid. Zu 1,2 g Natrium in 7 ccm Alkohol 7 g Thiophenol geben; übersehüssigen Alkohol durch Erwärmen verjagen. Zugabe von 0.2 g Naturkupfer "C" und 12,9 g Jodbenzol und 2½ Stunden auf 235—240° (Bad) erwärmen. Mit wenig warmem Alkohol aufnehmen, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern und nach Zufügung von Zinkstaub zur Reduktion entstandenen Disulfids mit Wasserdampf Thiophenol und überschüssiges Jodbenzol entfernen. Zinkschlamm mehrmals ausäthern, Lösung mit Chlorcalcium trocknen und aufarbeiten. Ausbeute 6,1 g Diphenylsulfid vom Sdp. 295°.

Auch *Chlorbenzole* setzen sich unter dem Einfluß von Naturkupfer mit Natriummercaptiden um, wenn, wie bei der o-Chlorbenzoesäure, das Chlor gelockert ist[5]).

Thioäther entstehen ferner bei der Einwirkung von Mercaptanen auf *Thorinate*, die ihrerseits aus Alkoholen und Thorerde gebildet werden[6]):

$$ThO(OC_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5 \cdot SH = 2\,(C_2H_5)_2S + ThO_2 + H_2O.$$

Cadmiumsulfid vermag Mercaptane unter Bildung von Sulfiden katalytisch zu zersetzen[7]):

$$2\,R \cdot SH \rightarrow R \cdot S \cdot R + H_2S.$$

Aromatische Thioäther lassen sich aus Diazoniumsalzen erhalten, indem man diese entweder mit Schwefelammonium[8]) zur Reaktion bringt

$$2\,C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + (NH_4)_2S \rightarrow [(C_6H_5N_2)_2S] \rightarrow (C_6H_5)_2S + N_2,$$

wobei ein zuerst entstehender rötlich gelber Niederschlag, der sich bei unter-

[1]) Delépine, C. r. *171*, 36 (1920); C. *1920*, III, 374.
[2]) Krüger, J. pr. [2], *14*, 206 (1876). — Klason, a. a. O.
[3]) E. Bourgeois, B. *28*, 2322 (1895).
[4]) F. Mauthner, B. *39*, 3593 (1906).
[5]) Irma Goldberg, B. *37*, 4526 (1904). Die aus o-chlorbenzoesaurem Kali und Natriumthiophenolat entstehende Phenylthiosalicylsäure ist übrigens von Graebe und Schulteß, A. *263*, 4 (1891), aus Thiophenol und o-Diazobenzoesäurechlorid erhalten worden. [6]) Sabatier u. Mailhe, C. r. *150*, 1217 (1910); C. *1910*, II, 288.
[7]) Sabatier und Mailhe, C. r. *150*, 1569 (1910); C. *1910*, II, 790.
[8]) Graebe und Mann, B. *15*, 1683 (1882). — Nach Boernstein, B. *34*, 3968 (1901), verwendet man Cupronatriumthiosulfat.

lassener Kühlung explosionsartig zersetzt, das Diazoniumsulfid sein dürfte, oder indem man sie mit Mercaptiden umsetzt[1]):

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + NaS \cdot C_6H_5 = (C_6H_5)_2S + NaCl + N_2.$$

Oxy- oder *amido*substituierte aromatische Sulfide entstehen aus Phenol bzw. Anilinchlorhydrat mit Benzolsulfinsäure[2]):

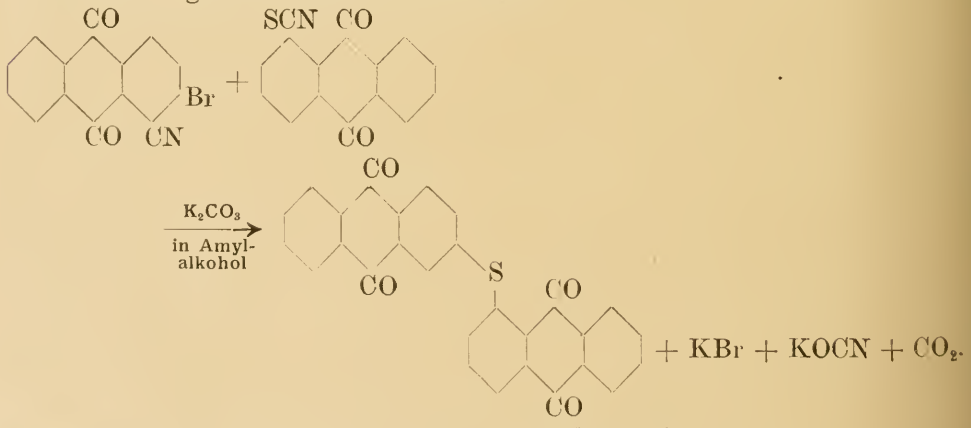
$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2H + C_6H_5OH = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OH + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O;$$
$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2H + C_6H_5NH_2 \cdot HCl = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4NH_2 \cdot HCl + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$$

Ähnlich dem Phenol verhalten sich Guajacol, Salicylsäure u. a. Nach Hinsberg tritt dabei vielleicht primär Spaltung der Sulfinsäure in Sulfon- und Sulfensäure ein, und letztere als sehr reaktionsfähige Verbindung vermittelt dann die eigentliche Reaktion:

$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2H = C_6H_5 \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot SOH;$$
$$C_6H_5 \cdot SOH + C_6H_5OH = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OH + H_2O.$$

Thioäther der *Anthrachinonreihe*, die sich übrigens auf keine Weise, auch nicht mit Aluminiumchlorid, zu den entsprechenden Anthrachinonmercaptanen verseifen lassen, können nach verschiedenen der oben erwähnten Methoden, insbesondere aus solchen halogensubstituierten Anthrachinonen, in denen das Halogen durch die Nachbarschaft einer Carboxyl-[3]), Oxy[4])-, Sulfonsäure-[5]) oder Cyangruppe[6]) beweglich geworden ist, mit Thiophenolen bzw. deren Salzen dargestellt werden.

Dabei kann man nach Schaarschmidt die Darstellung der leicht durch Disulfide verunreinigten Thiophenole umgehen, indem man statt ihrer *Rhodanide* anwendet und durch Zugabe von Kalihydrat oder Pottasche das Rhodanid zum Thiophenol verseift und dieses in der gleichen Operation mit dem Halogenanthrachinon kondensiert:



Die so erhaltenen Thioäther sind sofort analysenrein.

[1]) Ziegler, B. *23*, 2471 (1890). — Obermeyer, B. *20*, 2923 (1887). — Durch Einwirkung von Phenylmercaptan auf eine alkalische Lösung eines Diazoniumsalzes haben Hantzsch und Freese, B. *28*, 3237 (1896), nach der Gleichung

$$RN_2Cl + NaS \cdot C_6H_5 = R \cdot N_2 \cdot S \cdot C_6H_5 + NaCl$$

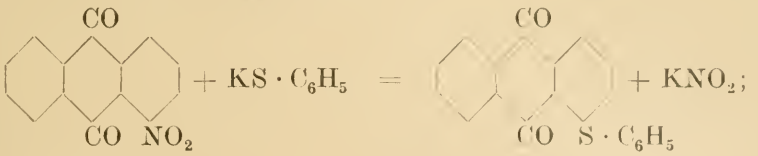
Thiodiazoäther dargestellt, als bei 0° ziemlich haltbare, gelb gefärbte Verbindungen. Beim Erhitzen zerfallen sie in Thioäther und Stickstoff.

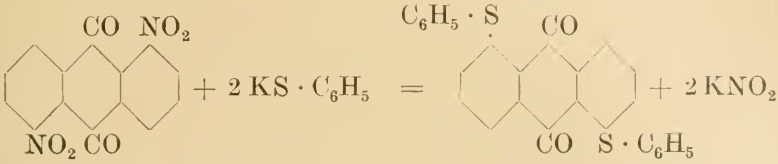
[2]) Hinsberg, B. *36*, 108 (1903). [3]) D. R. P. 243750. [4]) D. R. P. 251115.

[5]) D. R. P. 250273. Siehe auch D. R. P. 216480; Fr. P. 408787; P. A. B. 55241; Ullmann, B. *43*, 536 (1910); D. R. P. 274357; 243750; 253983; 272300.

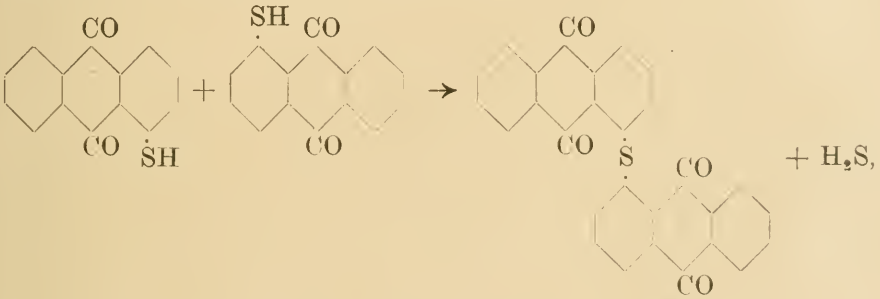
[6]) Schaarschmidt, A. *409*, 62 (1915).

Eine weitere Darstellung von *Anthrachinonthioäthern* beruht darauf, daß die Nitrogruppe im 1-Nitro- und im 1,5-Dinitroanthrachinon so beweglich ist, daß sie sich mit Alkalisalzen aromatischer Mercaptane zu Äthern von Anthrachinonmercaptan umsetzt[1]):





Dianthrachinonylthioäther entstehen beim Erhitzen von Anthrachinonmercaptanen auf höhere Temperatur[2]):



und beim Erhitzen von 2 Mol. Halogenanthrachinon mit 1 Mol. Natriumsulfid[3]).

Als weitere Darstellungsweisen aromatischer Thioäther seien erwähnt: Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf benzolsulfonsaures Natrium, von Schwefel auf Quecksilberdiphenyl[4]) und auf Diphenylsulfon[5]) sowie von Schwefel oder Chlorschwefel auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[6]).

Über Darst. von Dialkylamino-substituierten aliphatischen Sulfiden aus Formaldehyd, sek. Basen und Mercaptanen: Mc. Leod und Robinson, Soc. *119*, 1470 (1921); C. *1922*, I, 122. — Darst. von Dichlordimethylsulfid aus Trithioformaldehyd und Schwefelchlorür: J. Bloch und Höhn, B. *55*, 53 (1922). Darst. u. Eigensch. von $\omega.\omega'$-Dichlordiäthylsulfid siehe im allgemeinen Teil.

Eigenschaften und Umsetzungen der Thioäther.

Die Thioäther, die mit Wasser nicht mischbar sind, besitzen einen unangenehmen Geruch, der aber beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 300° verschwindet[7]). Das Schwefelatom der Thioäther ist ungesättigt und vermag

[1]) Gattermann, A. *393*, 113 (1912). — Mit Kaliumsulfhydrat reagiert dagegen Nitroanthrachinon nicht unter Bildung von Anthrachinonmercaptan, sondern die Nitrogruppe wird dadurch zur Amidogruppe reduziert.

[2]) Bayer u. Co., D. R. P. 254561. [3]) Fr. P. 437632.

[4]) F. Krafft und Lyons, B. *27*, 1771 (1894).

[5]) F. Krafft und Vorster, B. *26*, 2816 (1893).

[6]) J. Boëseken, Rec. *24*, 209 (1905); C. *1905*, II, 227.

[7]) J. Finckh, B. *27*, 1239 (1894).

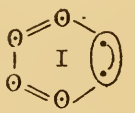
daher Halogen unter Bildung von Körpern vom Typus R_2SBr_2, ferner Halogenalkyle unter Bildung von Salzen von Sulfoniumbasen (siehe diese), sowie Metallsalze zu addieren. Auch die Überführung von Methylsulfid durch Bromcyan bei 100° in Trimethylsulfoniumbromid und Methylrhodanid[1]) dürfte auf primärer Addition von Bromcyan beruhen und nach den Befunden J. v. Brauns in der Reihe der tertiären Amine und W. Steinkopfs in der der tertiären Arsine folgendermaßen verlaufen[2]):

$$(CH_3)_2S + BrCN = (CH_3)_2S\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix};$$

$$(CH_3)_2S\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} = CH_3 \cdot SCN + CH_3Br;$$

$$(CH_3)_2S + CH_3Br = (CH_3)_3SBr.$$

Die Reaktionsfähigkeit des Schwefels bleibt auch in cyclischen *gesättigten* Sulfiden, wie dem Tetrahydrothiophen[3]), erhalten; dagegen verschwindet sie im Thiophen und einer Reihe seiner Derivate, also cyclischen, *ungesättigten* Sulfiden, was nach Hinsberg[4]) dadurch erklärt wird, daß das Schwefelatom als dipolares Gebilde im Sinne der Formel I seine freien Valenzkräfte interatomar absättigt, während nach Steinkopf[5]) die Partialvalenzen des Schwefels für die (teilweise) Absättigung benachbarter Partialvalenzen am Kohlenstoff im Sinne der Formel II verbraucht werden.

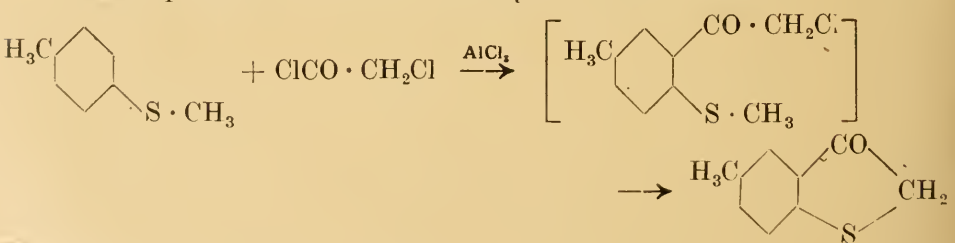


;

.

Oxydation führt die Sulfide in Sulfoxyde bzw. Sulfone über (siehe diese). Auch diese Reaktion bleibt beim Thiophen aus.

Äther der Thiophenole lassen sich mit den üblichen Mitteln gar nicht oder nur sehr schwer verseifen. Wenn aber das am Schwefel haftende Alkyl mit einem Halogenatom einer orthoständigen Seitenkette unter Bildung eines neuen Ringes als Halogenalkyl austreten kann, läßt es sich z. B. mit Hilfe von Aluminiumchlorid mit überraschender Leichtigkeit abspalten[6]). So entsteht aus p-Thiokresolmethyläther und Chloracetylchlorid direkt das 4-Methyloxythionaphthen, ohne daß sich dabei das intermediär zu erwartende o-Chloraceto-p-thiokresol oder sein Methyläther fassen ließe:



[1]) Cahours, C. r. *81*, 1163 (1875).

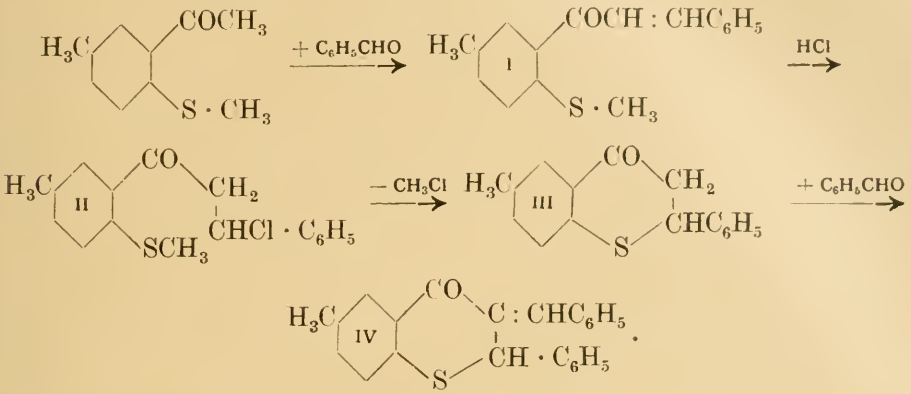
[2]) Diese Ansicht vertreten auch: J. v. Braun u. P. Engelbertz, B. *56*, 1573 (1923). Siehe dort auch über Haftfestigkeit verschiedener Alkyle am Schwefel.

[3]) J. v. Braun und Trümper, B. *43*, 549 (1910).

[4]) O. Hinsberg, J. pr. [2], *93*, 302 (1916). [5]) W. Steinkopf, A. *430*, 94 (1922).

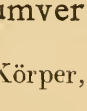
[6]) K. v. Auwers und F. Arndt, B. *42*, 537, 2706 (1909).

Bei der Kondensation des o-Aceto-p-thiokresolmethyläthers mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht Benzalmethylthioflavanon (IV), indem das zuerst gebildete normale Benzaldehydderivat I Chlorwasserstoff im Sinne der Formel II anlagert und darauf Chlormethyl abspaltet. Das so gebildete Methylthioflavanon III tritt dann mit einem 2. Mol. Benzaldehyd zu dem Endprodukt IV zusammen:



Daß das Schwefelatom in Sulfiden in Verbindung mit anderen negativen Gruppen eine benachbarte Methylgruppe zu aktivieren vermag, ist schon im allgemeinen Teil erwähnt worden. Über die Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Sulfide und Disulfide: B. Holmberg, B. *43*, 220 (1910). Über das Verhalten von Methylsulfid bei der stillen elektrischen Entladung: Losanitsch, B. *43*, 1872 (1910).

IV. Sulfoniumverbindungen.

Sulfoniumverbindungen sind Körper, die den einwertigen Rest  —, in denen die 3 R gleich oder verschieden sein können, entweder — in den Sulfoniumbasen — mit Hydroxyl, oder — in den Sulfoniumsalzen — mit Halogen oder einem Säurerest verknüpft enthalten.

Darstellung der Sulfoniumverbindungen.

Die Darstellung der *freien Basen* geschieht durch Digerieren der Salze — meist der Jodide — mit feuchtem Silberoxyd und Eindampfen der wäßrigen Lösung *im Vakuum*, da sonst teilweise Zersetzung unter Bildung von Thioäthern, Wasser und Olefinen eintritt:

$$(C_2H_5)_3 \cdot SOH = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + H_2O.$$

Die *Salze*, wenigstens der aliphatischen Sulfoniumbasen, entstehen leicht, oft schon in der Kälte, durch Addition von Halogenalkylen an Thioäther[1]):

$$R_2S + JR = R_3SJ.$$

[1]) Oefele, A. *132*, 82 (1864).

Bei Verwendung von zwei verschiedenen R können Komplikationen eintreten. Z. B. entsteht aus Benzylsulfid und Jodmethyl ein Gemisch von Dimethylbenzyl- und Trimethylsulfoniumjodid, indem das Jodmethyl primär mit dem Benzylsulfid unter Bildung von Benzyljodid und Methylsulfid reagiert, das sich einerseits mit Benzyljodid, andererseits mit einem weiteren Mol. Methyljodid zu den entsprechenden Sulfoniumjodiden umsetzt[1]):

$$2\,CH_3J + (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S = 2\,C_6H_5 \cdot CH_2J + (CH_3)_2S;$$
$$(CH_3)_2S + C_6H_5 \cdot CH_2J = (CH_3)_2(C_6H_5 \cdot CH_2)S \cdot J;$$
$$(CH_3)_2S + CH_3J = (CH_3)_3S \cdot J.$$

Die *Bromide* und *Chloride* stellt man meist nicht durch Addition von Brom- oder Chloralkyl an das Sulfid dar, da eine solche z. B. von Chlormethyl an Dimethylsulfid nur schwer erfolgt[2]), sondern durch Umsatz des Sulfoniumjodids mit Brom- oder Chlorsilber.

Auf die Bildung des Triäthylsulfoniumjodids aus Diäthylsulfid und Jodäthyl übt *Wasser* einen ähnlich beschleunigenden Einfluß aus, wie es Menschutkin[3]) bei der Addition von Alkyljodiden an Triäthylamin bei Verbindungen mit Hydroxylgruppen beobachtet hat[4]). Die Geschwindigkeit der Anlagerung der verschiedenen Halogenalkyle ist verschieden und hängt in erster Linie von der Beweglichkeit des Halogens ab. So bildet sich ein Sulfoniumjodid vom Typus $CH_3 \cdot R' \cdot R'' \cdot S \cdot J$ dann am schnellsten, wenn es auf dem Wege $CH_2J + R' \cdot R''S$, nicht aber, wenn es auf dem Wege $CH_3 \cdot R'S + R''J$ oder $CH_3R''S + R'J$ (wobei R' und R'' höhere Alkyle sind) erhalten wird[5]). Und Isoamylsulfid reagiert mit Jodäthyl weit rascher als Äthylsulfid mit Isoamyljodid[6]).

Wie Halogenalkyle lagern sich auch gewisse α-Halogenketone an Alkylsulfide an, z. B. Chloraceton an Methylsulfid unter Bildung von Acetonyldimethylsulfoniumchlorid, $(CH_3)_2(CH_3COCH_2)S \cdot Cl$, sowie ω-Bromacetophenon unter Bildung von Dimethylphenacylsulfoniumbromid, $(CH_3)_2(C_6H_5COCH_2)S \cdot Br$. Die Reaktion ist aber keine allgemeine, denn Bromdiphenacyl, $C_6H_5COCHBr \cdot CH_2COC_6H_5$, α-Bromcampher u. a. reagieren nicht in gleicher Weise[7]).

Sulfoniumjodide entstehen ferner durch Einwirkung von *Jod* auf *Alkylsulfide*:

$$4\,(CH_3)_2S + J_2 = 2\,(CH_3)_3S \cdot J + (CH_3)_2S_2.$$

Bei Verwendung eines Gemisches von Methyl- und Äthylsulfid erhält man Dimethyläthylsulfoniumjodid neben Trimethylsulfoniumjodid und daneben Methyläthyldisulfid und Methyldisulfid. Dagegen liefert ein Gemisch von Äthyl- und Amylsulfid mit Jod nur Triäthylsulfoniumjodid; das Amylsulfid nimmt also an der Reaktion nicht teil[8]).

Auch die Einwirkung von *Schwefelmetallen* wie Na_2S, SnS, CdS auf *Jodalkyle* führt zu Sulfoniumjodiden[9]):

$$Na_2S + 3\,CH_3J = 2\,NaJ + (CH_3)_3S \cdot J; \quad SnS + 3\,CH_3J = SnJ_2 + (CH_3)_3S \cdot J.$$

[1]) C. Schöller, B. *7*, 1274 (1874). [2]) H. Blättler, M. *40*, 417 (1920).
[3]) Menschutkin, C. *1890*, II, 573.
[4]) G. Carrara, Rnd. [5], *3*, I, 115 (1894); C. *1894*, I, 763.
[5]) G. Carrara, ebenda, Seite 504.
[6]) R. Wegscheider und H. Schreiner, M. *40*, 325 (1919); C. *1920*, I, 364.
[7]) S. Smiles, Proc. *21*, 93 (1905); C. *1905*, I, 1218.
[8]) G. Carrara, Rnd. [5], *1*, 306 (1892); C. *1892*, II, 209.
[9]) H. Klinger, B. *15*, 881 (1882). — Klinger u. Maassen, A. *252*, 241 (1889).

Bei Verwendung überschüssigen Alkalisulfids wirkt dieses aber weiter auf das Sulfoniumjodid ein, so daß man statt dessen ein Dialkylsulfid erhält[1]:

$$2\,(CH_3)_3S \cdot J + Na_2S = 2\,NaJ + 3\,(CH_3)_2S.$$

Trimethylsulfoniumjodid entsteht auch bei 20stündigem Erhitzen von Jodmethyl mit Schwefel im Rohr auf 160—190°[2]).

Disulfide reagieren im allgemeinen mit Halogenalkylen unter Zerfall der Schwefelbindung und Bildung einfacher Sulfoniumjodide und deren Trijodide (vgl. bei Disulfiden). Gibt man aber Quecksilberjodid hinzu, so wird die Reaktion so beschleunigt, daß bei *rechtzeitiger Unterbrechung* das Sulfoniumjodid des Disulfids in Form seiner HgJ_2-Molekülverbindung erhalten wird, z. B. aus Äthyldisulfid, Jodäthyl und Quecksilberjodid das Diäthylthioäthylsulfoniumjodid[3]):

$$C_2H_5S \cdot SC_2H_5 + C_2H_5J + 2\,HgJ_2 = \left[\begin{matrix} C_2H_5S \cdot SC_2H_5 \\ \diagup\quad\diagdown \\ C_2H_5 \quad J \end{matrix}\right] 2\,HgJ_2.$$

Körper vom Typus $R \cdot S(CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_3J$ lagern kein Jodmethyl am Schwefel an, solche der Form $R \cdot S(CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_3J$ addieren wohl Jodmethyl am Schwefel, doch spalten die entstehenden Dijodmethylate sehr leicht das Jodmethyl wieder ab. Erst bei der Verbindung $CH_3S(CH_2)_4 \cdot N(CH_3)_3J$ ist infolge der räumlichen Entfernung der Einfluß des quartären Stickstoffatoms auf den Schwefel soweit verschwunden, daß sich das entsprechende N · S-Dijodmethylat auch beim Kochen seiner alkoholischen Lösung als beständig erweist[4]).

Aromatische Sulfide lagern ebenso wie Methylphenylsulfid[5]) kein Jodmethyl an. Sulfoniumsalze der *aromatischen* Reihe entstehen auf verschiedenen Wegen. *Monoaryl*-dialkylsulfoniumsalze werden durch Behandlung aromatischer Bleimercaptide mit überschüssigen Dialkylsulfaten bei 100° erhalten[6]). Dabei bilden sich primär die Äther der Mercaptane, die Dialkylsulfat addieren:

$$(ArS)_2Pb + 2\,(CH_3)_2 \cdot SO_4 = 2\,Ar \cdot S \cdot CH_3 + Pb(O \cdot SO_2 \cdot OCH_3)_2;$$

$$Ar \cdot S \cdot CH_3 + (CH_3)_2SO_4 = Ar(CH_3)_2S \cdot O \cdot SO_2 \cdot OCH_3,$$

so daß Endprodukte die methylschwefelsauren Salze der Sulfoniumbasen sind.

Diaryl-monoalkylsulfoniumsalze sind durch mehrstündiges Erhitzen der Sulfide des Phenyls, α- und β-Naphthyls mit der berechneten Menge Dimethylsulfat auf 90—100° erhalten und in Form ihrer Chloroplatinate oder ihrer Goldchloriddoppelsalze isoliert worden[7]).

Von besonderem Interesse sind die durch Einwirkung von *Dimethylsulfat* auf *Thiodiphenylamin* entstehenden Sulfoniumbasen[8]). Dabei bildet

---

[1]) G. Patein, Bl. [3], *2*, 150 (1889); C. *1889*, II, 442.

[2]) H. Klinger, B. *10*, 1880 (1877).

[3]) T. P. Hilditch und S. Smiles, Soc. *91*, 1394 (1907); C. *1907*, II, 1322.

[4]) Schneider, Müller und Beck, A. *386*, 334 (1912); Schneider, A. *375*, 216 (1910).

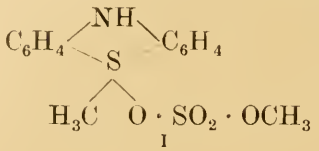
[5]) Steinkopf und S. Müller, Dipl. Arb. des Letzteren. Dresden 1923.

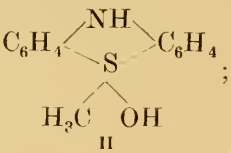
[6]) F. Kehrmann und A. Duttenhöfer, B. *39*, 3559 (1906). — F. Kehrmann und G. A. Sava, B. *45*, 2895 (1912).

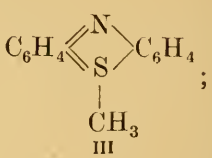
[7]) F. Kehrmann und A. Duttenhöfer, B. *38*, 4197 (1905).

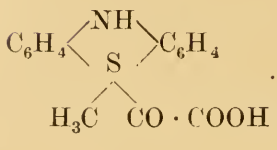
[8]) F. Kehrmann und Dardel, B. *55*, 2346 (1922).

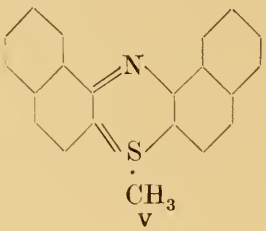
sich bei gewöhnlicher Temperatur Salz I, das durch Ätzalkalien in die farblose Base II übergeht. Diese spaltet leicht Wasser ab und liefert das Anhydrid III, eine gelbe, unbeständige Substanz, die schon durch Kohlensäure in das farblose Carbonat IV umgewandelt wird.

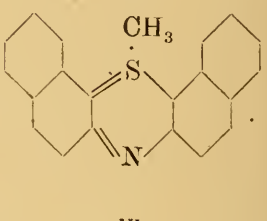

I


II


III

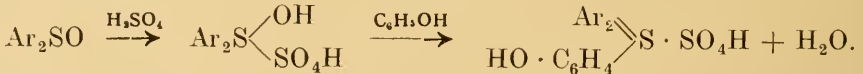

IV


V


VI

Analog verhalten sich die Naphthalinderivate *Thiophenyl-α-* und *β-naphthylamin* sowie *Thio-α-* und *β-naphthylamin* Doch sind hier die entsprechenden Anhydride der Form V und VI recht beständige, orangegelbe Krystalle. Die Existenz dieser Anhydride ist bemerkenswert, da sie ein 4-wertiges Schwefelatom enthalten, dessen verfügbare Affinität nur zur Bindung von Kohlenstoff verbraucht wird. Ihre ungesättigte Natur verrät sich durch die intensive Farbe und durch die Eigenschaft, leicht Wasser oder Säuren unter Rückverwandlung in die farblosen Sulfoniumverbindungen zu addieren.

*Triaryl*sulfoniumverbindungen, wenigstens Oxy- und Alkoxy-substituierte, entstehen durch Einwirkung von aromatischen Sulfoxyden auf Phenole oder deren Äther bei Gegenwart eines kondensierenden Mittels, z. B. konzentrierter Schwefelsäure[1]). An Stelle der Sulfoxyde kann man auch Sulfinsäuren verwenden, oder man kann Phenole bzw. deren Äther für sich allein mit Thionylchlorid und Aluminiumchlorid zur Reaktion bringen; in beiden Fällen entstehen ebenfalls primär Sulfoxyde. Wahrscheinlich bilden diese zuerst mit der Schwefelsäure salzartige Anlagerungsprodukte, die mit dem Phenol bzw. seinem Äther unter Wasserabspaltung reagieren:



Statt des Thionylchlorids kann man auch schweflige Säure verwenden.

Eigenschaften und Reaktionen der Sulfoniumverbindungen.

Die neutralen Sulfoniumsalze sind in wäßriger Lösung fast ebenso stark ionisiert wie Ammoniumsalze. Die freien Basen gleichen an Stärke der Basizität den Alkalien. Die Identität der vier Valenzen des Schwefels in den Sulfoniumverbindungen wurde dadurch bewiesen, daß sich das aus aktivem Äthylisoamylsulfid und Jodmethyl dargestellte Methyläthyliso-

[1]) S. Smiles und Le Rossignol, Proc. *22*, 24, 87, 158 (1906); Soc. *89*, 696 (1906); C. *1906*, I. 1882; II, 112, 871. — Siehe dazu auch F. Kehrmann, Lievermann und Frumkine, B. *51*, 474 (1918).

amylsulfoniumjodid auch optisch mit dem aus aktivem Methylisoamylsulfid und Jodäthyl erhaltenen als identisch erwies[1]).

Aus Methyläthylthetinbromid und d-camphersulfonsaurem Silber bzw. d-bromcamphersulfonsaurem Silber konnten das d-Methyläthylthetin-d-camphersulfonat, $[\alpha]_D = +18{,}6^0$, $[M]_D = +68{,}0^0$) bzw. das d-Methyläthylthetin-d-bromcamphersulfonat

$$C_{10}H_{14}Br \cdot O \cdot SO_3 \diagdown S \diagup \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_2COOH, \\ CH_3 \end{matrix}$$

$[\alpha]_D = +62{,}7^0$; $[M]_D = +290{,}5^0$, erhalten werden. Diese verdanken ihr optisches Drehungsvermögen dem asymmetrischen vierwertigen Schwefelatom und dienen zum Beweise dafür, daß die vier mit dem Schwefel verbundenen Gruppen ähnlich wie beim Kohlenstoff die Ecken eines Tetraeders bilden, in dessen Innerem sich der Schwefel befindet[2]).

Sulfoniumsalze vermögen Halogen anzulagern, z. B. gibt Trimethylsulfoniumjodid mit Bromdämpfen Trimethylsulfoniumjodiddibromid, $(CH_3)_3S \cdot J \cdot Br_2$, und mit Chlor das entsprechende Dichlorid[3]). Auch Trijodide der Form $(R)_3S \cdot J \cdot J_2$ sind bekannt. Mit Jodoform geben sie gut krystallisierende Molekülverbindungen, z. B. der Form $(CH_3)_3S \cdot J \cdot CHJ_3$[4]). Die Körper sind analog den aus quartären Ammonium-, Arsonium-, Phosphonium- und Stibiniumsalzen mit Jodoform entstehenden Verbindungen. Nach Steinkopf und Schwen[5]) kommt ihnen die Formel $J[R_3S] \ldots . J_3CH$ zu.

Über Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution von Sulfoniumperchloraten: K. A. Hofmann, R. Höbold und F. Quoos, A. *386*, 304 (1912). — Über Brechungsvermögen von Triäthylsulfoniumverbindungen: R. Nasini und T. Costa, Rnd. *6*, 284 (1890); C. *1891*, I, 53.

V. Disulfide.

Darstellung der Disulfide.

Disulfide der Form $R \cdot S \cdot S \cdot R$ entstehen leicht durch *Oxydation* von *Mercaptanen*, z. T. schon durch Luftsauerstoff. Näheres darüber siehe unter „Mercaptane". Auch durch Einwirkung von *Jod* auf *Natriummercaptide*[6])

$$2\,R \cdot SNa + J_2 = R \cdot S \cdot S \cdot R + 2\,NaJ,$$

oder auf *Arylthiosulfate*[7]) entstehen sie. Näheres über die Art der Oxydation: Bd. II, S. 162.

Darstellung von Dibenzyldisulfid. Ein Gemisch von 5 g Benzylchlorid, 10 g Natriumthiosulfat, 30 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol wird 1 Stunde auf dem Wasser-

[1]) A. Brjuchonenko, B. *31*, 3176 (1899). — Siehe auch H. Klinger und A. Maassen, A. *243*, 193 (1888); Krüger, J. pr. [2], *14*, 193 (1876); R. Nasini und A. Scala, Rnd. [4], *4*, 1. Sem. 232.

[2]) W. J. Pope und St. J. Peachey, Soc. *77*, 1072 (1900); C. *1900*, II, 623. — Siehe auch Smiles, Soc. *77*, 1174 (1900); C. *1900*, II, 960.

[3]) L. Dobbin und O. Masson, Ch. N. *50*, 255 (1884); C. *1885*, 53.

[4]) Bayer u. Co., D. R. P. 97207; C. *1898*, II, 524.

[5]) W. Steinkopf und G. Schwen, B. *54*, 2971 (1921).

[6]) Kekulé und Linnemann, A. *123*, 277 (1862). — R. Otto und J. Troeger, B. *24*, 1146 (1891).

[7]) T. S. Price und D. F. Twiß, Soc. *95*, 1489 (1909); C. *1909*, II, 1739.

bade erhitzt, dann in ½ Stunde Jod in kleinen Anteilen bis zur dauernden Färbung zugefügt und der Überschuß von Jod durch sorgfältigen Zusatz von schwefliger Säure zerstört. Rohausbeute: 99%.

Das Verfahren gestattet im Gegensatz zu dem von Blanksma[1]) aus organischen Halogenverbindungen und Natriumdisulfid auch die Darstellung von nitrierten Disulfiden, z. B. von Di-o-nitrobenzyldisulfid aus o-Nitrobenzylchlorid, da die Nitrogruppe dabei nicht reduziert wird. Auch *Sulfurylchlorid* führt Mercaptane in Disulfide über[2]):

$$2\,R \cdot SH + SO_2Cl_2 = RS \cdot SR + SO_2 + 2\,HCl.$$

Phenyldisulfid entsteht auch durch Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf *Benzolsulfinsäure* in verdünnt alkoholischer Lösung:

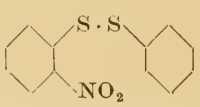
$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2H + 3\,H_2S = (C_6H_5)_2S_2 + 3\,S + 4\,H_2O,$$

während sich in konzentrierter Lösung Phenyltetrasulfid bildet[3]):

$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2H + 3\,H_2S = (C_6H_5)_2S_4 + S + 4\,H_2O.$$

Über die Darstellung *gemischter* Disulfide der Form $R' \cdot S \cdot S \cdot R''$ ist nur wenig bekannt. Die durch Oxydation von Gemischen zweier verschiedener Mercaptane mit Brom erhaltenen Körper[4]), die als gemischte Disulfide beschrieben werden, dürften nach Darstellungsweise und Eigenschaften kaum einheitliche Produkte gewesen sein. Nach Leecher[5]) ergibt sich eine einfache Synthese gemischter Disulfide durch Einwirkung von *Arylschwefelchloriden* oder *-rhodaniden* auf *Mercaptane*:

$$R' \cdot SCl + HSR'' = R' \cdot S \cdot S \cdot R'' + HCl.$$

Darstellung von o-Nitrophenyldisulfid,  , **aus o-Nitrophenyl-**schwefelchlorid und Thiophenol. Zu einer ätherischen Lösung des Schwefelchlorids wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit die berechnete Menge ätherischer Thiophenollösung fließen gelassen, durch Ausschütteln mit Wasser die Lösung von Chlorwasserstoff befreit, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers das schon ziemlich reine Disulfid durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin völlig gereinigt. Gelbe Krystalle vom Schmp. 55°.

Alkylschwefelsäurerhodanide (siehe diese) setzen sich in gleicher Weise mit Mercaptanen um:

$$R \cdot S \cdot SCN + HS \cdot R' = R \cdot S \cdot S \cdot R' + HSCN.$$

Da in der Reihe der Rhodanide auch ein *aliphatischer* Vertreter, das Äthylschwefelsäurerhodanid, sich gewinnen ließ, konnten auch einfache gemischte Disulfide, nämlich das *Äthylphenyl-*, *Äthyl-β-naphthyl-* sowie das *Phenyl-β-naphthyldisulfid* dargestellt werden. Ein Vergleich der Schmelzpunkte dieser und der entsprechenden Disulfide zeigt eine starke Erniedrigung derselben bei den gemischten Derivaten.

---

[1]) Blanksma, Rec. *20*, 137 (1901); C. *1901*, I, 1363.
[2]) Courant und v. Richter, B. *18*, 3178 (1885).
[3]) R. Otto, J. pr. [2], *37*, 207 (1888).
[4]) R. Otto und Rössing, B. *19*, 3132 (1886).
[5]) H. Lecher, B. *53*, 584 (1920). — Lecher und Wittwer, B. *55*, 1474 (1922).

R	R′	R · S · S · R′	R · S · S · R	R′ · S · S · R′
C_2H_5	C_6H_5	flüssig	flüssig	139°
C_2H_5	β-$C_{10}H_7$	$<0°$	flüssig	139°
C_6H_5	β-$C_{10}H_7$	75—76°	60—62°	198°
C_6H_5	$C_6H_4NO_2$(o)	55°	60—62°	198°

Das ist indessen nicht auffallend, da auch in sehr vielen anderen Fällen der Schmelzpunkt mit dem Anwachsen des Unsymmetriegrades einer Verbindung sich erniedrigt.

Über elektrolytische Darstellung von Disulfiden siehe T. S. Price und D. F. Twiß, Soc. *91*, 2021 (1907); C. *1908*, I, 1173.

Eigenschaften und Umsetzungen der Disulfide.

Reduktion, z. B. mit Kaliumsulfid[1]), führt Disulfide leicht in Mercaptane über:

$$(R \cdot S)_2 + 2\,K_2S = 2\,RSK + K_2S_2.$$

Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gibt Alkyldisulfoxyde, die identisch sind mit den aus Salzen der Thiosulfonsäuren und Halogenalkylen entstehenden Thiosulfonsäureestern:

$$(RS)_2 + 2\,O = R \cdot SO_2 \cdot SR.$$

Siehe auch Bd. II, S. 167 u. 365.

Jodalkyl wird normalerweise von Disulfiden nicht addiert, sondern es entstehen unter Sprengung der Schwefelbindung primär Dialkylsulfid und Alkylschwefeljodid, die durch Addition von Jodalkyl in Trialkylsulfoniumjodid und Trialkylsulfoniumtrijodid übergehen[2]). Über die Addition von Halogenalkyl bei Gegenwart von Quecksilberjodid siehe unter „Sulfoniumverbindungen".

Aromatische Disulfide zerfallen beim *Erhitzen im Rohr* auf 240—280° glatt in Monosulfid und Trisulfid[3]):

$$2\,C_6H_5S_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot S_3 \cdot C_6H_5.$$

Bei komplizierteren Disulfiden, z. B. dem Dithioacetanilid oder der Dithiosalicylsäure wird diese Reaktion durch Reaktionen anderer Art gestört und unter Umständen in den Hintergrund gedrängt.

H. Lecher[4]) hat untersucht, ob Diarylsulfide analoge *Radikaldissoziation* zeigen, wie das von den aromatischen Abkömmlingen des Äthans und Hydrazins, denen ja die Disulfide formell analog sind, bekannt ist.

$$\underset{\text{Hexaarylāthan}}{Ar_3C - CAr_3}; \qquad \underset{\text{Tetraarylhydrazin}}{Ar_2N - NAr_2}; \qquad \underset{\text{Diarylsulfid}}{ArS - SAr}.$$

Wenn auch in den Diarylsulfiden die S — S-Bindung stark gelockert und leicht zu sprengen ist, so konnte Lecher doch nachweisen, daß wenigstens die einfachsten aromatischen Disulfide bei Temperaturen bis zu 200° eine derartige Dissoziation nicht aufweisen.

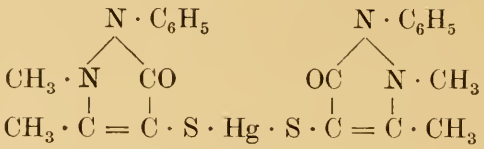
---

[1]) Otto und Rössing, B. *19*, 3129 (1886).

[2]) Davies, B. *24*, 3548 (1891). — Prescott und Smiles, Soc. *99*, 640 (1911); C. *1911*, I, 1820; Steinkopf und S. Müller. Dipl. Arb. des Letzteren. Dresden 1923.

[3]) Hinsberg, B. *43*, 1874 (1910). [4]) H. Lecher, B. *53*, 577 (1920).

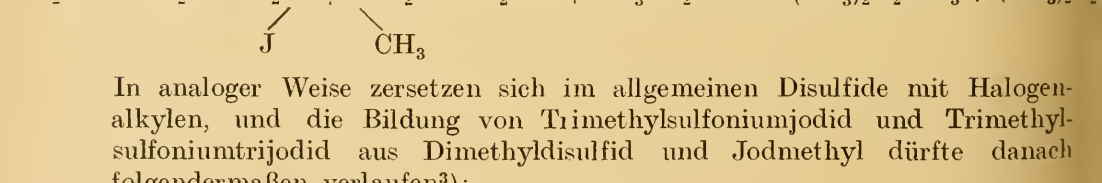
Dagegen hält F. v. Konek[1]), wenigstens unter besonderen Umständen, eine Radikaldissoziation von Disulfiden nicht für ausgeschlossen. Sowohl *Antipyryldisulfid* wie das Disulfid des Homoantipyrins reagieren nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung quantitativ mit Quecksilber unter Bildung von Körpern, denen Formeln der Art



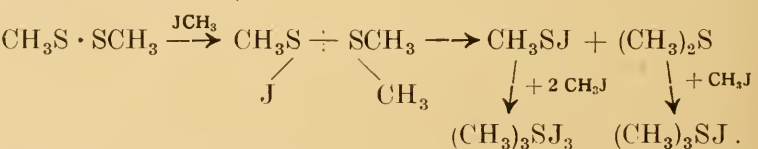
gegeben werden. Da andere Disulfide, z. B. o-Nitrodiphenyldisulfid, nach Lecher erst bei hoher Temperatur teilweise in dieser Art reagieren, erblickt v. Konek in dem Verhalten des Antipyryldisulfids einen orientierenden Einfluß des heterocyclischen Gebildes auf die Leichtigkeit der Dissoziation des Doppelschwefelkomplexes in Radikale, die aber nur unter dem Einfluß der chemischen Affinität des Quecksilbers zum Schwefel im ersten Momente zustande kommt, während im nächsten Moment schon ein Zusammenschluß der nascierenden Radikale über die Quecksilberbrücke zum beständigen Mercaptidmolekül erfolgt:

$$R \cdot S - S \cdot R \longrightarrow RS - + RS - \xrightarrow{Hg} RS \cdot Hg \cdot SR.$$

Dieser Auffassung kann man sich nur cum grano salis, und zwar aus folgenden Gründen, anschließen: Disulfide sind die Schwefelanaloga der Kakodyle. Für diese haben Steinkopf und Schwen[2]) wahrscheinlich gemacht, daß ihre Spaltungsreaktionen in der Weise verlaufen, daß primär Derivate von *4-wertigem* Arsen entstehen, die rascher an der Arsenbrücke zerfallen, als daß sie unter weiterer Addition in Abkömmlinge des 5-wertigen Arsens übergingen, so daß z. B. die Einwirkung von Jodmethyl, die zu einem quartären Arsoniumjodid und einem Arsoniumtrijodid führt, folgendermaßen gedeutet wird:



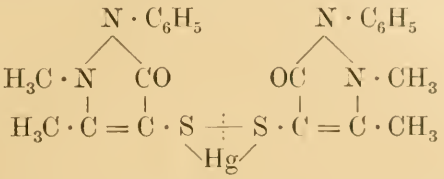
In analoger Weise zersetzen sich im allgemeinen Disulfide mit Halogenalkylen, und die Bildung von Trimethylsulfoniumjodid und Trimethylsulfoniumtrijodid aus Dimethyldisulfid und Jodmethyl dürfte danach folgendermaßen verlaufen[3]):



Daß, wie auf Seite 955 ausgeführt, unter den besonderen Umständen der Anwesenheit von Quecksilberjodid unsymmetrische Addition von Jodäthyl unter Bildung des Jodäthylats des Disulfids erzielt wird, dürfte seinen

[1]) F. v. Konek, B. *53*, 1666 (1920).
[2]) W. Steinkopf und G. Schwen, B. *54*, 1437 (1921).
[3]) Steinkopf und S. Müller, Dipl. Arb. des Letzteren, Dresden 1923.

Grund darin haben, daß der ungesättigte Charakter der Schwefelatome durch die koordinative Anlagerung des Quecksilberjodids an diese geschwächt und dadurch die ganze Additionsreaktion in andere Bahnen gelenkt wird. Betrachtet man die oben erwähnte Reaktion von Quecksilber mit Antipyryldisulfid vom gleichen Gesichtspunkte, so muß man annehmen, daß in der Primärphase Quecksilber sich an die freien Valenzen der beiden Schwefelatome symmetrisch unter Bildung der Verbindung



anlagert, und daß dann erst Sprengung der S — S-Bindung unter Bildung des oben formulierten Endproduktes eintritt. Das besagt: es findet auch bei Disulfiden wie bei Kakodylen eine Dissoziation statt, aber nur unter dem Einfluß gewisser chemischer Agenzien *unter vorherigem Übergang des 2-wertigen in 3-wertigen Schwefel.* Man kann aber diesen Fall nicht wohl als Radikaldissoziation bezeichnen, unter der man doch den *Zerfall in Radikale* versteht, während hier wie bei den Kakodylen die zerfallenden Zwischenprodukte mit 4-wertigem Arsen bzw. 3-wertigem Schwefel gerade die Radikale sind, die sich, als nicht existenzfähig, zu den beständigen Derivaten mit 3-wertigem Arsen bzw. 2-wertigem Schwefel zersetzen.

Diese Auffassung wird durch den Lecherschen Befund[1]), wonach das o-Nitrodiphenyldisulfid (I) bei der Reaktion mit Quecksilber in *kochender* Xylollösung oder in einer 200° *warmen* Benzollösung *kein gemischtes* Mercaptid, sondern ein Gemenge von Diphenyldisulfid, o,o′-Dinitrodiphenyldisulfid und Quecksilber-o-nitrophenylmercaptid liefert, nicht entkräftet. Lecher deutet das so, daß in dem gemischten Disulfid an einem Radikal Affinität übrig ist, so daß die Quecksilberaddition in folgender Weise statthat:

$$2\,\begin{matrix}a-b\\ \vdots\end{matrix} + Hg \rightarrow \left(Hg\begin{matrix}a-b\\ a-b\end{matrix}\right) \rightarrow a_2Hg + b-b.$$

Weiter sollen die Gleichgewichte

$$a_2Hg \rightleftarrows a-a + Hg \quad \text{und} \quad b-b + Hg \rightleftarrows b_2Hg$$

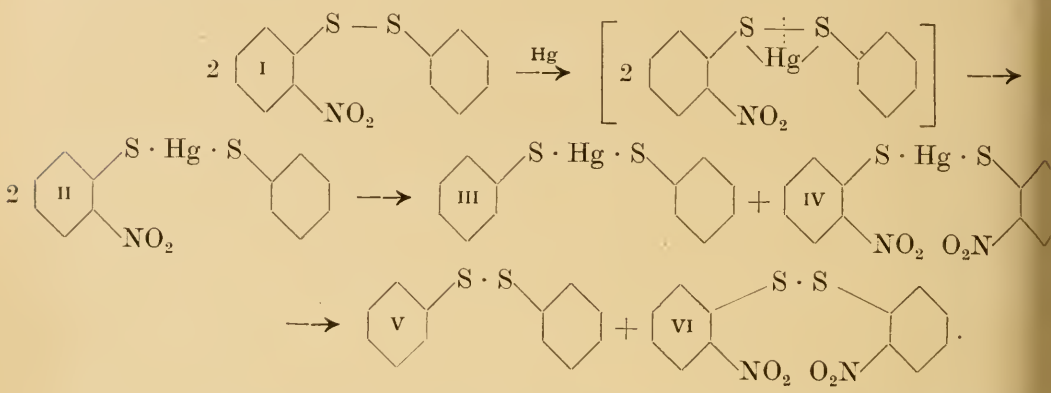
eintreten (wobei a — b das gemischte, a — a bzw. b — b die symmetrischen Disulfide vorstellt); dabei seien dann die oben erwähnten Reaktionsprodukte zu erwarten.

Legt man die Auffassung von der primären Bildung 3-wertigen Schwefels bei der Quecksilberaddition zugrunde, so erklären sich die Vorgänge wohl noch ungezwungener. Dabei müßte zunächst ein *gemischtes* Quecksilbermercaptid (II) entstehen. Es ist aber einmal aus den Arbeiten von Hilpert und Grüttner[2]) sowie von Steinkopf, Bielenberg und Augestad-Jensen[3]) bekannt, daß unsymmetrische Quecksilberverbindungen *außerordentlich leicht* in die symmetrischen Komponenten im Sinne der Gleichung

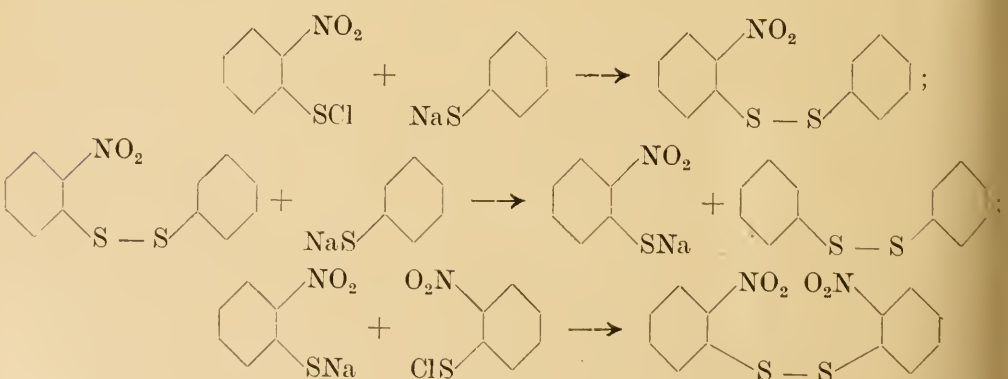
[1]) Lecher, a. a. O. [2]) Hilpert und Grüttner, B. *48*, 907 (1915).
[3]) Steinkopf, Bielenberg und Augestad-Jensen, A. *430*, 41 (1922).

$$2\,R \cdot Hg \cdot R' \;=\; R \cdot HgR + R' \cdot Hg \cdot R'$$

übergehen, und andererseits weiß man, daß Quecksilbermercaptide sich bei höherer Temperatur in Quecksilber und die entsprechenden Disulfide spalten. Demnach wäre die Umlagerung des Körpers II in die symmetrischen Formen III und IV besonders bei der hohen Reaktionstemperatur nur selbstverständlich, die dann — das Diphenylderivat anscheinend völlig, das Dinitrodiphenylderivat, das beständiger zu sein scheint, nur zum Teil — wieder infolge der hohen Temperatur in die Disulfide V und VI unter Quecksilberabgabe übergehen würden:



Bei der Einwirkung von *Thiophenolnatrium* auf *o-Nitrophenylschwefelchlorid* wurde statt des erwarteten o-Nitrodiphenyldisulfids im wesentlichen ein Gemisch von o,o′-Dinitrodiphenyldisulfid und Diphenyldisulfid erhalten. Nach Lecher[1]) entsteht primär in der Tat o-Nitrodiphenyldisulfid; dies wird vom Natriumphenylmercaptid unter Bildung von Diphenyldisulfid und Natrium-o-nitrophenylmercaptid reduziert, und schließlich reagiert das o-Nitrophenylschwefelchlorid mit dem o-Nitrothiophenolnatrium unter Bildung von o,o′-Dinitrodiphenyldisulfid:



Untersuchungen über die *Spaltung* von Disulfiden mit *benachbarten Doppelbindungen* hat E. Fromm[2]) in ausgedehntem Maße angestellt. Danach

[1]) H. Lecher, B. *53*, 591 (1920).
[2]) E. Fromm, A. *348*, 146 (1906); *426*, 313 (1922).

zerfallen *alle* Disulfide durch Alkalien leicht unter Wasseraufnahme, und zwar wohl in folgender Weise[1]):

$$R \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot R + H_2O = R \cdot CH_2 \cdot SH + R \cdot CH_2 \cdot SOH.$$

Die dabei entstehende Sulfensäure ist aber nicht zu isolieren; sie zerfällt in Mercaptan und Sauerstoff, der die Bildung von Oxydationsprodukten, nämlich Benzoesäure, Thiolbenzoesäure und Dithiobenzoesäure, verursacht.

Disulfide mit *benachbarten Doppelbindungen* werden aber nach folgender Gleichung zerlegt:

$$X:\underset{\substack{|\\R}}{C} \cdot S \cdot S \cdot \underset{\substack{|\\R}}{C}:Y + H_2O = X:\underset{\substack{|\\R}}{C} \cdot SH + HO \cdot \underset{\substack{|\\R}}{C}:Y + S.$$

Es wird also dabei stets *Schwefel* abgespalten, eine Tatsache, die so allgemein festgestellt ist, daß man aus dem Auftreten von Schwefel auf die Anwesenheit von benachbarten Doppelbindungen schließen kann.

Das freie *Rhodan* kann als ein Disulfid mit benachbarten 3fachen Bindungen aufgefaßt werden:

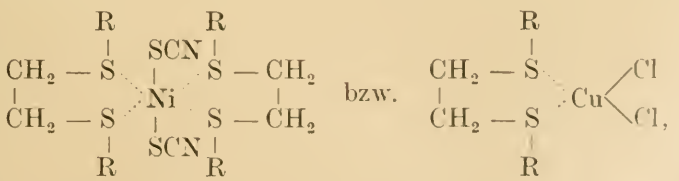
$$N \vdots C \cdot S \cdot S \cdot C \vdots N.$$

Bei seiner Hydrolyse wird *kein* Schwefel frei, denn es zerfällt nach der Gleichung:

$$N \vdots C \cdot S \cdot S \cdot C \vdots N + H_2O = N \vdots C \cdot SH + HO \cdot S \cdot C \vdots N.$$

Auch hier zersetzt sich wie bei den Disulfiden mit einfachen Bindungen das zweite Spaltprodukt unter Freiwerden von Sauerstoff, der die Bildung von Schwefelsäure und Blausäure bedingt.

Disulfide der Form $R \cdot S \cdot (CH_2)n \cdot S \cdot R'$ geben mit Cuprichlorid oder Nickelrhodanid Komplexverbindungen[2]), wenn $n = 2$ ist, also z. B. $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, nicht aber wenn $n = 0$, 1, 3 oder 5 ist, z. B. bei $C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$. Der Grund liegt darin, daß bei Körpern der Form $R \cdot S \cdot (CH_2)_2 \cdot S \cdot R$ bei der Komplexbildung 5gliedrige Ringe entstehen von folgender Form:



die besonders beständig sind. Abweichend von dieser Regel gibt $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ *keine* Komplexverbindung; hier spielt wahrscheinlich die Natur der mit den Schwefelatomen verbundenen Radikale eine Rolle.

Isomeriefälle bei Disulfiden: Hinsberg, B. *39*, 2427 (1906); *41*, 626 (1908). — Belichtung von β-Naphthyl- und Benzyldisulfid: Hinsberg, B. *45*, 2337 (1912). — Trisulfide und Tetrasulfide von Carbonsäuren: J. Bloch und M. Bergmann, B. *53*, 961 (1920).

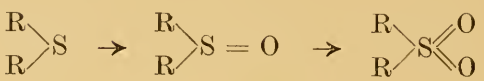
---

[1]) Siehe Price und Twiß, Soc. *97—98*, 1175 (1910). — Fromm und Foerster, A. *394*, 338 (1912).

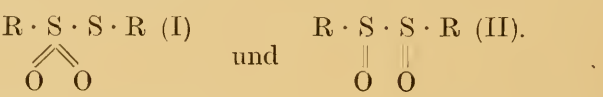
[2]) L. Tschugajew, B. *41*, 2222 (1908).

VI. Sulfoxyde und Sulfone.

Sulfide gehen durch Oxydation zunächst in *Sulfoxyde*, dann in *Sulfone* über:



Durch Oxydation von Disulfiden entstehen analog *Disulfoxyde*, für die a priori zwei Formeln denkbar sind:



Nach I sind es Ester der Thiosulfonsäuren, nach II wahre Disulfoxyde. Die Möglichkeit ihrer Bildung aus alkylthiosulfonsauren Salzen und Halogenalkylen scheint nach Otto[1]) für die Formulierung I zu sprechen:

$$R \cdot SO_2 \cdot SK + BrR = R \cdot SO_2 \cdot SR + KBr.$$

Die leichte Schwefelabgabe der Thiosulfonsäuren beruht aber auf ihrem Persäurecharakter, so daß ihnen die Formel $R \cdot S(O) \cdot SOH$ zukommt[2]). Also wird Bromalkyl auf ein Thiosulfonat im Sinne folgender Formel einwirken:

$$R \cdot SO \cdot SOK + BrR = R \cdot SO \cdot SOR + KBr.$$

Auch die leichte Bildung der Disulfoxyde aus Disulfiden mit Hydroperoxyd bei Zimmertemperatur spricht für die symmetrische Formel, da unter solchen Bedingungen der 2-wertige Schwefel der Sulfide stets nur bis zur SO-Gruppe, nie zur SO_2-Gruppe oxydiert werden konnte. Eine sekundäre Umlagerung im Sinne der Formel

$$R \cdot SO \cdot SO \cdot R \rightarrow R \cdot SO_2 \cdot S \cdot R$$

ist aber kaum anzunehmen, da keine Gründe für ein so labiles Verhalten der SO-Gruppe vorhanden sind, sondern im Gegenteil die SO-Gruppe einer weiteren Aufnahme von Sauerstoff einen ziemlich energischen Widerstand entgegensetzt[3]).

Darstellung der Sulfoxyde.

1. Eine ganz allgemeine Darstellung aliphatischer und aromatischer Sulfoxyde beruht in der *Oxydation der Sulfide*[4]):

$$R\,S \cdot R \xrightarrow{+O} R \cdot SO \cdot R.$$

Als Oxydationsmittel kommen hauptsächlich konzentrierte Salpetersäure, Chromtrioxyd und Wasserstoffsuperoxyd in Betracht. Im ersten Falle entstehen primär die Nitrate der Sulfoxyde

[1]) Otto, B. *12*, 121 (1882). — Siehe auch B. *25*, 1477 (1892).
[2]) Gutmann, B. *41*, 3351 (1908).
[3]) Hinsberg, B. *41*, 2836 (1908). — Siehe auch T. P. Hilditch, Soc. *97*, 109 (1910); C. *1910*, II, 1046.
[4]) v. Oefele, A. *132*, 86 (1864). — Saizew, A. *139*, 354 (1866); *144*, 148 (1867). — Beckmann, J. pr. [2], *17*, 439 (1878). — Wissinger, B. *20*, Ref. *364* (1887). — Grabowsky, A. *175*, 348 (1875). — Otto, B. *13*, 1278 (1880); A. *284*, 300 (1895). — Märker, A. *136*, 89 (1865). — Hinsberg, a. a. O.

$$R_2 \cdot SO \cdot HNO_3,$$

die zuweilen schon mit Wasser, sonst mit Bariumcarbonat oder anderen Carbonaten die freien Sulfone geben. Die Oxydation mit Salpetersäure ist aber nicht brauchbar bei empfindlichen Substanzen, weil hierbei aliphatische Sulfide oft zerstört, aromatische nitriert werden. In solchen Fällen oxydiert man besser mit Wasserstoffsuperoxyd in acetonischer oder wäßriger oder Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur, ein Verfahren, das ziemlich allgemein anwendbar ist und bei dem man fast quantitative Ausbeuten erhält. So wurden z. B. Diisoamylsulfoxyd, Thionyldiglykolsäure, $OS(CH_2COOH)_2$, 4,4′-Diaminodiphenylsulfoxyd und andere dargestellt. *Zweiwertiger* Schwefel wird, wenigstens *bei Zimmertemperatur*, im allgemeinen nur zum Sulfoxyd und *nicht* zum Sulfon oxydiert. Diäthylsulfid liefert allerdings nur bei sorgfältiger Kühlung und unter Anwendung eines Unterschusses von Wasserstoffsuperoxyd reines Sulfoxyd, während sonst auch mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd in namhafter Menge Sulfon entsteht[1]). Auf Diphenylendisulfid und Tetranitrodiphenyldisulfid wirkt Wasserstoffsuperoxyd nicht ein. Sonst liefern Disulfide dabei Disulfoxyde[1]), die sich indessen auch mit Hilfe von Salpetersäure erhalten lassen[2]). Das p,p-Dithioacetanilid nimmt mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd nur *ein* Atom Sauerstoff auf und gibt ein Sulfoxydsulfid von der Formel

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3.$$

Darstellung von Dibenzylsulfoxyd[3]). Man löst Benzylsulfid in Eisessig und fügt in der Kälte etwas mehr als die berechnete Menge 30%igen Wasserstoffsuperoxyds hinzu, wobei ziemlich starke Erwärmung eintritt. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Sulfoxyd mit Wasser ausgefällt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Schmp. 133°.

Äthyl-, Phenyl- und Benzylsulfid lassen sich auch durch *elektrochemische Oxydation* an Platinanoden in die Sulfoxyde bzw. Sulfone überführen[4]). Zweckmäßig isoliert man zunächst das Sulfoxyd und oxydiert dies nach seiner Reinigung weiter.

Phenyläthylsulfid liefert aber kein Sulfon, sondern auch bei Ausschluß von Wasser Benzolsulfonsäure, indem sich wahrscheinlich an primär gebildetes Sulfoxyd Chlorwasserstoff anlagert; nach Abspaltung von Wasser zerfällt dann das Produkt in Acetaldehyd und Phenylmercaptan, die in normaler Weise zu Essigsäure und Benzolsulfonsäure oxydiert werden:

$$C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5SO \cdot CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot S(OH)Cl \cdot CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot S(Cl) : CH \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5SH + CH_3 \cdot CHO + HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_3H + CH_2 \cdot COOH.$$

Sulfoxyde entstehen auch durch Einleiten von *nitrosen Gasen* in die trockene, ätherische Lösung von *Sulfiden*. Dabei krystallisiert entweder

---

[1]) O. Hinsberg, B. *41*, 2836 (1908); *43*, 289 (1910). — M. Gazdar und S. Smiles, Soc. *93*, 1833 (1908); C. *1909*, I. 350.

[2]) Löwig, Weidmann und Kopp, A. *35*, 343 (1840); Märker, A. *136*, 75 (1865).

[3]) Hinsberg, a. a. O., Seite 2838. Über eine katalytische Oxydation von Dichloräthylsulfid in Terpentinöl in Sauerstoffatmosphäre siehe Bougault und Robin, C. r. *171*, 353 (1920).

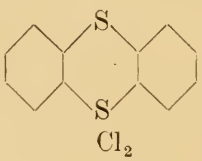
[4]) F. Fichter und Sjöstedt, B. *43*, 3422 (1910). — Fichter und Wenk, B. *45*, 1373 (1912).

das Sulfoxyd direkt aus, oder es bildet sich, wie z. B. bei der Phenylthioglykolsäure, zuerst ein öliges Zwischenprodukt, das unter Gasentwicklung in das Sulfoxyd übergeht[1]).

Darstellung von Phenylbenzylsulfoxyd. 2 g Phenylbenzylsulfid werden in 40 ccm trocknem Äther gelöst und 1 Stunde nitrose Gase eingeleitet. Die mit Petroläther versetzte Lösung scheidet beim Stehen 1,5 g = 69% der Theorie reinen Phenylbenzylsulfoxyds aus.

Das cyclische Sulfid Thiophen ergab nach diesem Verfahren kein Sulfoxyd, sondern lediglich kohlige Zersetzungsprodukte. Dem Geruch nach war vielleicht in Spuren Nitrothiophen entstanden[2]). Weiteres über Oxydation von Sulfiden siehe Bd. II, 166.

2. Sulfide gehen mit der berechneten Menge Chlor, Brom oder Jod leicht in die entsprechenden *Sulfiddihalogenide*[3]), $R \cdot S(Hlg)_2 \cdot R$, über. Nach Fromm und Raiziß[4]) bilden nur solche Sulfide Dihalogenide, deren Schwefel wenigstens einseitig an Methyl oder Methylen gebunden ist, nicht aber rein aromatische Sulfide. Indessen haben Fries und Vogt[5]) gezeigt, daß auch Diphenylsulfid mit Chlor und Brom wohldefinierte Additionsverbindungen geben, die allerdings sehr reaktionsfähig sind und bei Abwesenheit von Wasser Chlor leicht in den Kern unter Bildung von Chlor- und Dichlordiphenylsulfid wandern lassen. Weniger reaktionsfähig ist das Dibromid. Auch das Thianthrendichlorid



geht leicht in Monochlorthianthren über.

Bei Gegenwart von *Wasser* werden die Sulfiddichloride und -bromide mit größerer oder geringerer Leichtigkeit hydrolysiert unter Bildung von Sulfoxyden:

$$R \cdot SCl_2 \cdot R + H_2O = R \cdot SO \cdot R + 2\,HCl.$$

Sulfiddijodide zeigen keine Neigung zu dieser hydrolytischen Spaltung. Umgekehrt wird z. B. das Diphenylsulfiddibromid leicht aus dem Sulfoxyd mit Bromwasserstoff erhalten:

$$C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5 + 2\,HBr = C_6H_5 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

3. *Grignard-Körper* geben mit *Thionylchlorid* Sulfoxyde:

$$2\,R \cdot MgBr + SOCl_2 = R_2SO + MgBr_2 + MgCl_2.$$

Dasselbe ist mit dem aus *Alkohol und Thionylchlorid* dargestellten Diäthylsulfit der Fall[6])

$$2\,R \cdot MgBr + SO(OR')_2 = R \cdot SOR' + 2\,R'OMgBr,$$

---

[1]) R. Pummerer, B. *43*, 1405 (1910).

[2]) W. Steinkopf, A. *430*, 97 (1922).

[3]) Cahours, A. *135*, 355 (1865). — Patein, Bl. [2], *50*, 202 (1868). — Pummerer, B. *42*, 2282 (1909). — Zincke, B. *42*, 2721, 3362 (1909); *43*, 837 (1910).

[4]) E. Fromm und Raiziß, A. *374*, 90 (1910).

[5]) Fries und Vogt, A. *381*, 337 (1911). — Siehe dagegen Krafft und Vorster, B. *26*, 2818 (1893) und Bourgeois, B. *28*, 2321 (1895).

[6]) Strecker, B. *43*, 1135 (1910).

während das isomere aus *Silbersulfit und Alkyljodid* dargestellte Alkylsulfit dabei ein Sulfon liefert:

$$R \cdot MgBr + R' \cdot SO_2R' = R \cdot SO_2 \cdot R' + R'OMgBr.$$

Darin liegt ein weiterer Beweis für die unsymmetrische Struktur der schwefligen Säure.

Darstellung von Benzylsulfoxyd. Eine Grignard-Lösung aus 4,8 g Magnesium, 25,2 g Benzylchlorid und 100 ccm Äther wird tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von 11,9 g Thionylchlorid versetzt. Bei der Zersetzung mit Wasser und verdünnter Salzsäure scheidet sich das Sulfoxyd ab. Schmp. nach dem Krystallisieren aus Alkohol 133°.

4. *Aromatische Kohlenwasserstoffe* geben mit *Schwefeldioxyd* bzw. *Thionylchlorid* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Sulfoxyde[1]):

$$2\,C_6H_6 + SO_2 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_2SO + H_2O;$$
$$2\,C_6H_6 + SOCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_2SO + 2\,HCl.$$

5. Aus Benzolsulfinsäure und Anilin entsteht das p-Aminodiphenylsulfoxyd[2]):

$$C_6H_5 \cdot SO_2H + C_6H_5NH_2 = C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O.$$

Dagegen gibt das Chlorhydrat des Anilins mit Benzolsulfinsäure p-Aminodiphenylsulfid.

6. *Disulfoxyde* entstehen aus *alkylthiosulfonsaurem Salz* und *Bromalkyl*[3]) und aus *Sulfinsäuren* durch Erhitzen mit Wasser auf 130°.

Reaktionen der Sulfoxyde.

Sulfoxyde verhalten sich wie Basenanhydride und reagieren mit *einem* und *zwei* Äquivalenten Säure. Die Verbindung mit Salpetersäure ist seit Entdeckung des ersten Sulfoxyds bekannt (vgl. Darstellung 1). Auch mit Salzsäure vereinigen sie sich zu Oxychloriden, die auch durch partielle Hydrolyse von Sulfiddichloriden (vgl. Darstellung 2) erhalten werden können:

$$R_2SO \xrightarrow{HCl} R_2S\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} \xleftarrow{H_2O} R_2 \cdot SCl_2.$$

Mit Brom- und Jodwasserstoff setzen sie sich unter Austritt von Wasser mit zwei Äquivalenten Säure unter Bildung von Sulfiddibromiden und -dijodiden um, die man auch aus den Sulfiden mit Halogen erhält:

$$R_2SO \xrightarrow[\text{oder } 2\,HJ]{2\,HBr} R_2S(Br_2) \text{ (oder } J_2) \xleftarrow[\text{oder } J_2]{Br_2} R_2S.$$

Oxyhalogenide und Dihalogenide zerfallen hydrolytisch wieder in Sulfoxyd und Säure, und zwar die Chloride am leichtesten, schwerer die Bromide, sehr schwer die Jodide. In allen diesen Eigenschaften zeigt sich deutlich die Analogie mit den Basen anderer Metalloide, so der Arsin-, Stibin- und Phosphinoxyde[4]).

---

[1]) Colby und Loughlin, B. *20*, 195 (1887). — Loth und Michaelis, B. *27*, 2547 (1894).

[2]) Hinsberg, B. *36*, 108 (1903). [3]) Otto, B. *12*, 121 (1882).

[4]) E. Fromm, A. *396*, 80 (1913). — Smythe, Soc. *1909*, 349. — Herrmann, B. *39*, 3813 (1906). — J. Boeseken, Rec. *29*, 315 (1910): C. *1911*, I, 477.

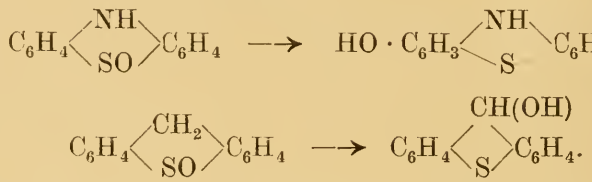
Eisenchlorid lagert sich an Sulfoxyde unter Bildung krystalliner Verbindungen an. Die des p-Ditolylsulfoxyds hat die Formel $C_{14}H_{14}SO \cdot FeCl_3$ und ist ein im Aussehen dem Gußeisen ähnlicher, schwarzer Körper vom Schmp. 60,5[1]).

Durch *nascierenden Wasserstoff* werden Sulfoxyde zu Sulfiden reduziert.

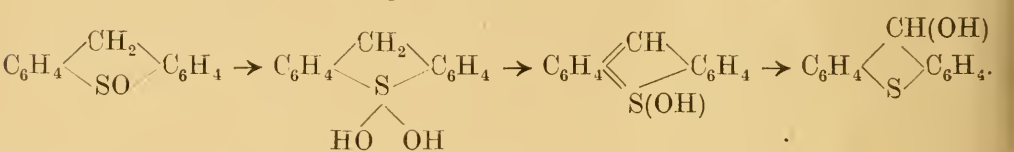
Die Phenylsulfoessigsäure wird durch verdünnte Mineralsäuren, Abdampfen der konzentrierten wäßrigen Lösung der Säure oder Erhitzen der Säure auf 130—150° in Mercaptan und Glyoxylsäure gespalten[2]):

$$C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot SH + CHO \cdot COOH.$$

Ähnliche Abwanderungen des Sauerstoffs vom Schwefel der Sulfoxyde sind des öfteren beobachtet worden, so z. B. bei den ortho-Sulfoxyden des Diphenylamins und Diphenylmethans[3]):



Nach Hilditch[4]) besteht der Mechanismus dieser Umwandlung in einer intermediären Bildung von Thioniumderivaten, indem sich zuerst die Elemente des Wassers oder einer Halogenwasserstoffsäure an die Thionylgruppe anlagern und dann in anderer Weise wieder abspalten, im Falle des Diphenylmethan-o-sulfoxyds, z. B. folgendermaßen:



Aliphatische Sulfoxyde geben bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure oder Acetanhydrid einen ähnlichen Reaktionsverlauf:

$$R \cdot CH_2 \cdot SO \cdot R \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{HO \quad Cl}{|}}{S} \cdot R \rightarrow R \cdot CH : \underset{\underset{Cl}{|}}{S} \cdot R.$$

Das dabei entstehende Chlorid einer ungesättigten Sulfoniumbase geht aber, da sehr unbeständig, durch hydrolytischen Zerfall in Mercaptan und Aldehyd über:

$$R \cdot CH : \underset{\underset{Cl}{|}}{S} \cdot R \xrightarrow{H_2O} R \cdot CHO + R \cdot SH + HCl.$$

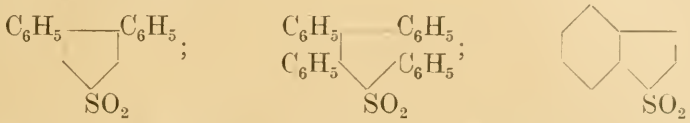
Abspaltung von Sauerstoff durch Erhitzen wie bei den Aminoxyden ließ sich bei den Sulfoxyden nicht durchführen[5]).

[1]) K. A. Hofmann und K. Ott, B. *40*, 4931 (1907).
[2]) R. Pummerer, B. *42*, 2282 (1909).
[3]) Barnett und Smiles, Soc. *95*, 1523 (1909); *97*, 186 (1910). — Page und Smiles, Soc. *97*, 1112 (1910). — Brady und Smiles, Soc. *97*, 1559 (1910). — Hilditch und Smiles, Soc. *99*, 145 (1911).
[4]) Th. P. Hilditch, B. *44*, 3583 (1911). — Siehe aber auch Pummerer, a. a. O.
[5]) Pummerer, B. *43*, 1404 (1910).

Darstellung von Sulfonen.

Sulfone enthalten die Sulfongruppe $\rangle SO_2$ beiderseits an Alkyle bzw. Aryle gebunden.

1. Der am längsten bekannte Weg zur Darstellung ist die *Oxydation von Sulfiden.* Als Oxydationsmittel verwendet man rauchende Salpetersäure[1]). z. B. durch Erhitzen von Dimethylsulfid damit im zugeschmolzenen Rohr, Kaliumpermanganat[2]) oder Wasserstoffsuperoxyd, letzteres nur in der Wärme; in der Kälte entstehen damit im allgemeinen nur Sulfoxyde (siehe diese). So sind von Hinsberg[3]) durch Oxydation von 3,4-Diphenylthiophen bzw. Thionessal (Tetraphenylthiophen) mit Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung und von Lanfry[4]) aus Thionaphthen gut krystallisierende Sulfone der Form

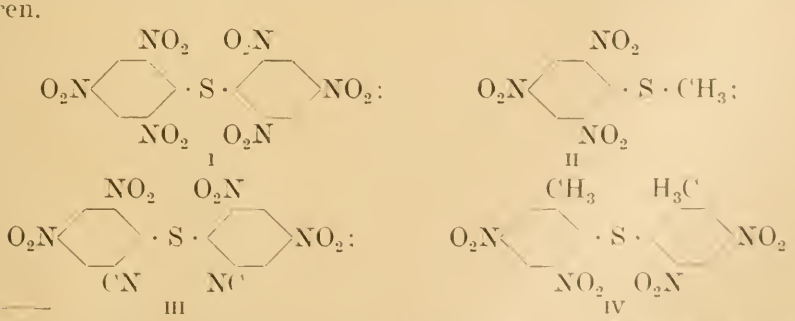


dargestellt worden. Lanfry[5]) will auf gleichem Wege auch aus dem Thiophen selbst ein flüssiges Sulfon dargestellt haben, das sich zu Thiophen reduzieren lassen soll. Abgesehen davon, daß nach Hinsberg die Eigenschaften dieses Körpers gegen seinen Sulfoncharakter sprechen, konnten Steinkopf und Steude[6]) denselben auf keine Weise erhalten. Sulfone der Thiophenreihe sind also bisher nur bei mehrfach phenylierten Thiophenen bekannt.

Darstellung von Thiodiglykolchloridsulfon $(CH_2Cl \cdot CH_2)_2SO_2$. Eine Lösung von 20 g Thiodiglykolchlorid in 100 ccm wäßriger Essigsäure wird mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 30 g Kaliumpermanganat und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Nach Reduktion des Braunsteins und überschüssigen Permanganats durch Einleiten von schwefliger Säure erhält man das Sulfon. Schmp. nach dem Krystallisieren aus Wasser 48°. Ausbeute: 6 g[7]).

Darstellung von Thionessalsulfon nach Hinsberg. 2 g Thionessal in etwa 90 g Eisessig werden mit 1,7 g Perhydrol 3½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfon in gelben Nadeln ab. Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 265°.

Bei der Oxydation von Sulfiden zu Sulfonen wirken Substituenten zuweilen hindernd. So läßt sich Pikrylsulfid (I) nicht, wohl aber Trinitrothioanisol (II) zu einem Sulfon oxydieren. Ebenso lassen sich Tetranitrodicyandiphenylsulfid (III) und Tetranitrodimethyldiphenylsulfid (IV) nicht oxydieren.



I II III IV

[1]) v. Öfele. A. *127*, 370 (1863); *132*, 87 (1864). — Saizew. A. *144*, 150 (1867). [2]) Beckmann, J. pr. [2], *17*, 452 (1878). [3]) Hinsberg, B. *48*, 1611 (1915). [4]) Lanfry, C. r. *155*, 1517 (1912); Weißgerber und Gruber, B. *53*, 1551 (1920). [5]) Lanfry, C. r. *153*, 73 (1911). [6]) Steinkopf, A. *430*, 96 (1922). [7]) Steinkopf, Herold und Stöhr, B. *53*, 1009 (1920).

Demnach hindern vier in Orthostellung befindliche Nitrogruppen die Oxydation, zwei aber nicht. Cyan- und Methylgruppen können wie Nitrogruppen hindernd wirken[1]).

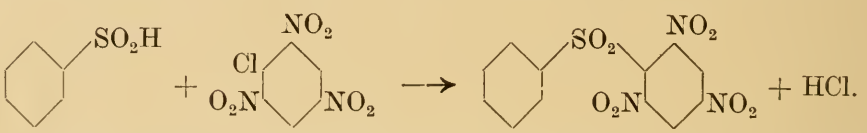
Weiteres über Oxydation von Sulfiden siehe Bd. II, S. 166.

2. Einwirkung von *Halogenalkylen* oder *alkylschwefelsauren Salzen* auf die Natriumsalze von *Sulfinsäuren* führt ebenfalls zu Sulfonen z. B.:

$$C_2H_5 \cdot SO_2Na + BrC_2H_5 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 + NaBr\,^{2}).$$

$$C_2H_5 \cdot SO_2Na + C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK \xrightarrow[\text{Lösung bei } 150^0]{\text{in konz. wässriger}} C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 + KNaSO_4\,^{3}).$$

Auch aromatische Sulfinsäuren sind dieser Reaktion zugänglich[4]). Ebenso reagieren aromatische Halogenverbindungen mit beweglichen Halogenatomen wie Pikrylchlorid, o-Chlornitrobenzol (p-Chlornitrobenzol reagiert etwas schwieriger) oder Chlordinitrobenzol mit Sulfinsäuren beim Erhitzen in offenen Gefäßen oder unter Druck unter Bildung von Sulfonen[5]):



3. *Benzolkohlenwasserstoffe* geben mit *Schwefeltrioxyd* oder *Chlorsulfonsäure* Sulfone:

$$2\,C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O;$$
$$2\,C_6H_6 + Cl \cdot SO_2 \cdot OH = (C_6H_5)_2SO_2 + HCl + H_2O.$$

Daher bilden sich bei der Darstellung von Sulfonsäuren aus Benzolen und rauchender Schwefelsäure oder von Sulfochloriden mit Hilfe von Chlorsulfonsäure stets Sulfone als Nebenprodukte.

4. Bei der *Destillation von Sulfonsäuren* entstehen Sulfone neben den Kohlenwasserstoffen.

5. Aus einem Gemisch von *Benzolkohlenwasserstoff* und *Sulfonsäure* spaltet Phosphorpentoxyd Wasser unter Sulfonbildung ab. So entsteht aus Toluol und Benzolsulfonsäure oder aus Benzol und p-Toluolsulfonsäure Phenyl-p-tolylsulfon[6]):

$$CH_3 \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot SO_3H \xrightarrow{P_2O_5} p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$$
$$\xleftarrow{P_2O_5} p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + C_6H_6.$$

Diese Darstellung zeigt, daß der Schwefel in den aromatischen Sulfonen beiderseitig an die Benzolkerne gebunden ist.

6. Auch die Einwirkung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid auf

---

[1]) J. J. Blanksma, Rec. *20*, 425 (1902); C. *1902*, I, 418.

[2]) R. Otto, B. *13*, 1278 (1880). — Über die Bildung von Äthylendisulfonen, $Ar \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot Ar$ aus Äthylenbromid und arylsulfinsauren Salzen: J. Troeger und Budde, J. pr. [2], *66*, 130 (1902). — Über Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf polyhalogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe: R. Otto, J. pr. [2], *40*, 505 (1889).

[3]) R. Otto, A. *284*, 300 (1895).

[4]) Otto und Rössing, B. *23*, 752 (1890).

[5]) F. Ullmann und G. Pasdermadjian, B. *34*, 1150 (1903).

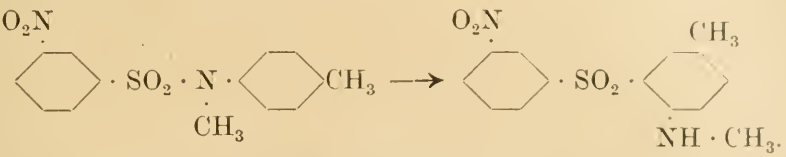
[6]) A. Michael und A. Adair, B. *11*, 116 (1878).

ein Gemenge eines *Benzolkohlenwasserstoffs* und eines *Sulfochlorids* führt zur Sulfonbildung[1]).

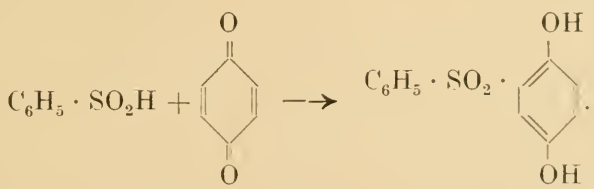
7. *Substituierte Sulfamide* lagern sich zuweilen zu Sulfonen um, z. B. das Äthyl-p-tolyltoluolsulfamid mit konzentrierter Schwefelsäure z. T. zum Äthylaminoditolylsulfon:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NHC_2H_5.$$

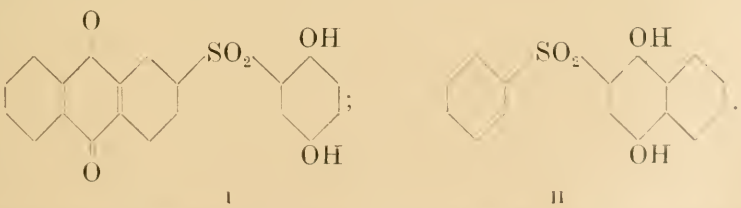
Ebenso wird das aus p-Toluol-m-nitrobenzolsulfamid und Dimethylsulfat erhältliche Methylderivat größtenteils in Methylamino-p-tolylnitrophenylsulfon umgelagert[2]):



8. *Dioxy-* und *Diamidodiarylsulfone* erhält man aus Chinonen und Chinoniminen mit Benzolsulfinsäure in Gegenwart von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel[3]):



Die Reaktion ist allgemeiner Anwendbarkeit fähig. Sie erstreckt sich sowohl auf die verschiedensten aromatischen Sulfinsäuren wie auf o- und p-Chinone und Chinonimine, die nicht weiter durch basische oder saure Gruppen substituiert sind. So gibt β-Anthrachinonsulfinsäure und Chinon das β-Anthrachinonsulfon-1,4-dioxybenzol (I) und Benzolsulfinsäure und α-Naphthochinon das Phenylsulfon-1.4-dioxynaphthalin (II).



I II

Darstellung von β-Anthrachinonsulfon-1,4-dioxybenzol. Äquivalente Mengen von β-anthrachinonsulfinsaurem Natrium und Chinon werden in warmem Eisessig gelöst und dann vereinigt. Verdünnte Salzsäure zufügen, 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmen und abkühlen lassen. Wasser fällt das Sulfon, das aus Alkohol in gelben Schuppen vom Schmp. 220° krystallisiert.

---

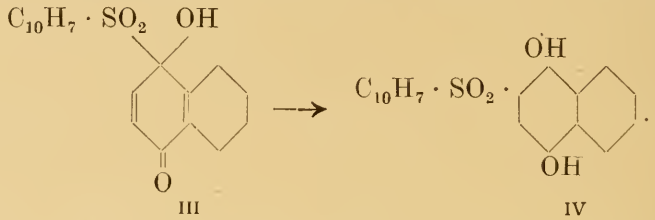
[1]) H. Beckurts und R. Otto, B. *11*, 472 (1878). — Über den Einfluß von Substituenten bei dieser Reaktion siehe Olivier, Rec. *33*, 244 (1914); C. *1914*, II, 1394.

[2]) O. N. Witt und Uerményi, B. *46*, 296 (1913); Witt und Truttwin, B. *47*, 2786 (1914).

[3]) O. Hinsberg, B. *27*, 3259 (1894); *28*, 1315 (1895); *29*, 2019, 2023 (1896); *30*, 2803 (1897); *36*, 108 (1903); *50*, 953 (1917).

Die Reaktion läßt sich auch mit solchen Chinonen durchführen, die sich infolge ihrer Unbeständigkeit nur Bruchteile von Sekunden halten; z. B. entsteht bei der Oxydation von Brenzcatechin mit Kaliumbichromat in Gegenwart von Benzolsulfinsäure ein o-Dioxydiphenylsulfon, indem das sich zunächst bildende, unter den gegebenen Bedingungen sehr wenig stabile o-Chinon mit der Sulfinsäure in Reaktion tritt.

Vermutlich bilden sich dabei primär Körper von chinolähnlicher Konstitution, die sich dann analog den echten Chinolen umlagern. Aus α-Naphthalinsulfinsäure und α-Naphthochinon konnte nämlich ein Zwischenprodukt, wahrscheinlich von der Konstitution III, erhalten werden, das durch Umlagerung in α-Naphthalinsulfon-1,4-dioxynaphthalin (IV) überging:



III IV

9. *Disulfone* und *Ketonsulfone* der Form $R \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot R$ und $R \cdot SO_2 \cdot CO \cdot R$ bilden sich aus Alkylsulfochloriden bzw. Carbonsäurechloriden und sulfinsauren Salzen[1]):

$$R \cdot SO_2Cl + R \cdot SO_2Na = R \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot R + NaCl;$$
$$R \cdot COCl + R \cdot SO_2Na = R \cdot CO \cdot SO_2 \cdot R + NaCl.$$

Disulfone entstehen auch in geringer Menge neben den Sulfonsäuren bei der Oxydation von Sulfinsäuren mit Kaliumpermanganat[2]).

Dimethylsulfon ist in geringer Menge durch Erhitzen von Natriumhydrosulfit mit Dimethylsulfat bis auf 200° neben Methylsulfid und -disulfid erhalten worden[3]). Vielleicht ist das Hydrosulfit zuerst verestert worden und der Ester ist in Dimethylsulfon und Schwefeldioxyd zerfallen:

$$Na_2S_2O_4 + (CH_3)_2SO_4 = (CH_3)_2S_2O_4 + Na_2SO_4;$$
$$(CH_3)_2S_2O_4 \rightarrow (CH_3)_2SO_2 + SO_2.$$

Über die Darstellung von Aminosulfonen: G. Walter, B. *27*, 3047 (1894) und S. Gabriel und J. Colman, B. *44*, 3628 (1912). — Über Sulfoxyde und Sulfone des Thianthrens: Fries und Vogt, A. *381*, 312 (1911).

Reaktionen der Sulfone.

Sulfone sind farblose, beständige, meist unzersetzt destillierbare Verbindungen. Durch nascierenden Wasserstoff werden sie im Gegensatz zu den Sulfoxyden nicht zu Sulfiden reduziert[4]) und durch Phosphorpentachlorid nicht verändert[5]). Doch kann bei der Einwirkung von Schwefel z. B. auf Diphenylsulfon in der Nähe seines Siedepunktes Reduktion zum Diphenylsulfid eintreten; mit Selen erfolgt gleichzeitig Verdrängung des Schwefels unter Bildung von Diphenylselenid[6]). Die Halogen- und Methylderivate des

[1]) E. P. Kohler und M. Donald. Am. *22*, 219 (1899); C. *1899*, II, 719.
[2]) T. P. Hilditch. Soc. *93*, 1524 (1908); C. *1908*, II, 1427.
[3]) Binz, B. *37*, 3549 (1904).
[4]) Siehe z. B.: Beckmann. J. pr. [2] *17*, 452 (178); vgl. Otto. B. *13*, 1279 (1880). Anm. [5]) v. Öfele. A. *132*, 88 (1864).
[6]) F. Krafft und Vorster, B. *26*, 2813 (1893).

Diphenylsulfons werden dagegen beim Erhitzen mit Schwefel partiell zersetzt und liefern völlig andersartige Produkte [1]).

Disulfone der Form $R \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot R$ zerfallen beim Erhitzen mit Alkalien in sulfinsaures und sulfonsaures Salz:

$$R \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot R + 2\,KOH = R \cdot SO_2K + R \cdot SO_3K + H_2O.$$

Nicht verseifbar sind Disulfone der Form $RR'C(SO_2R'')_2$, wenn R und R' Wasserstoff oder Alkyl sind, ebenso solche der Form $H_2C(SO_2R)_2$. Von Disulfonen, die beide Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom enthalten, sind unter sukzessiver Abspaltung zweier Moleküle Sulfinsäure die vom Acetessigester abgeleiteten verseifbar. Alle Di- und Trisulfone, in denen zwei Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, können verseift werden, doch wird nur eine Sulfongruppe abgespalten. Völlig gespalten wird das Äthylensulfonsulfonal $C(CH_3)(C_2H_5SO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. Die Verseifbarkeit der Sulfone hängt also von der Stellung der Sulfongruppen und der sonst im Molekül vorhandenen Atomkomplexe ab [2]).

Im Gegensatz dazu wird das Trimethylendisulfonderivat, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ zwar nicht unter gewöhnlichem, wohl aber leicht unter höherem Druck verseift [2]).

Über Analogien zwischen alkylsulfonierten Fettsäuren und Ketonsäuren: R. Otto, B. *21*, 89, 992 (1888). — Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Sulfone: Fromm und Gaupp, B. *41*, 3419 (1908); Fromm und Erfurt, B. *42*, 3823 (1909). — Physiologische Wirkung der Sulfone: E. Laves. Ar. *229*, 448 (1891); C. *1891*, II, 697. — Thermische Zersetzung von Benzyldisulfoxyd: J. A. Smythe, Am. Soc. *44*, 1792 (1922); C. *1923*, I, 56.

VII. Sulfonsäuren und ihre Abkömmlinge.

Sulfonsäuren sind Verbindungen, die die Sulfonsäuregruppe [4]) — SO_2OH enthalten. Je nachdem diese sich in direkter Bindung mit Kohlenstoff, mit Aminstickstoff oder mit Schwefel befindet, kann man unterscheiden zwischen

1. *Alkyl- bzw. Arylsulfonsäuren*, $R \cdot SO_3H$,
2. *Sulfaminsäuren*, $R \cdot NH \cdot SO_3H$ und
3. *Alkylthioschwefelsäuren*, $R \cdot S \cdot SO_3H$.

Diazosulfonsäuren der Form $RN = NSO_3H$ sind ihren Reaktionen nach typische Diazokörper und werden daher hier nicht besprochen.

---

[1]) J. Boëseken, Rec. *30*, 137 (1911); C. *1911*, II, 19.

[2]) E. Stuffer, B. *23*, 1408, 3226 (1890). — Siehe auch W. Autenrieth, B. *24*, 1512 (1891).

[3]) R. Otto, B. *24*, 1832 (1891). — E. Baumann, B. *24*, 2272 (1891). — Baumann und Walter, B. *26*, 1124 (1893).

[4]) Entsprechend den „Carbonsäuren" sagt man besser „Sulfonsäuren" und nicht, wie vielfach üblich „Sulfosäuren"; ebenso würde dann der „Carboxylgruppe" die „Sulfoxylgruppe" und nicht „Sulfongruppe" (siehe J. Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig 1909. Seite 2) entsprechen. Da aber unter Sulfoxylverbindungen Derivate der hypothetischen Sulfoxylsäure, $S(OH)_2$ bzw. $H \cdot SO_2H$, verstanden werden, wird die SO_3H-Gruppe besser als „Sulfonsäuregruppe" bezeichnet und der Ausdruck „Sulfongruppe" für die den Sulfonen eigene Gruppe $SO_2<$ aufbewahrt. Die Einführung der Sulfonsäuregruppe wird zweckmäßig „Sulfonierung" genannt, während man unter „Sulfurieren" die Einführung von Schwefel schlechtweg verstehen sollte.

1. Alkyl- bzw. Arylsulfonsäuren.

Darstellung aliphatischer Sulfonsäuren.

Einer der typischsten Unterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die leichte Sulfonierbarkeit der letzteren im Gegensatz zu den ersteren. Man hat daher häufig bei der Untersuchung von Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere des Erdöls eine Trennung von Paraffinen und Olefinen mit mehr oder weniger stark rauchender Schwefelsäure versucht, worin sich die Olefine leicht lösen, während die Paraffine unangegriffen zurückbleiben sollen. Indessen hat Engler mit seinen Mitarbeitern gezeigt[1]), daß zwar Methan durch rauchende Schwefelsäure mit 15% Anhydridgehalt nicht angegriffen wird, daß aber alle Homologen durch anhydridhaltige Schwefelsäure angegriffen und gelöst werden, und aus höheren Paraffinen mit 6—8 Kohlenstoffatomen lassen sich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei der Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe diese direkt sulfonieren[2]):

$$C_6H_{14} + H_2SO_4 = C_6H_{13} \cdot SO_3H + H_2O.$$

Allgemein anwendbar zur Darstellung von Sulfonsäuren bzw. deren Salzen ist die Einwirkung von *Alkalisulfiten* auf *Halogenalkyle*[3]):

$$R \cdot J + K_2SO_3 = R \cdot SO_3K + KJ,$$

bzw. *alkylschwefelsauren* Alkalien[4]):

$$R \cdot O \cdot SO_3Na + Na_2SO_3 = R \cdot SO_3Na + Na_2SO_4.$$

Für den ersten Fall ist die Anwendung von Ammoniumsulfit empfohlen worden[5]). Im zweiten Fall genügt schon Erhitzen der wäßrigen Lösung der Komponenten unter Rückfluß[6]). Setzt man *Dihalogenkohlenwasserstoffe* mit Alkalisulfiten um, so gelangt man zu zweiwertigen Sulfonsäuren[7]):

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2\,Na_2SO_3 = \begin{matrix} CH_2 \cdot SO_3Na \\ | \\ CH_2 \cdot SO_3Na \end{matrix} + 2\,NaBr.$$

Alkylschwefligsaure Salze lassen sich durch die Einwirkung von Alkalihalogeniden bzw. -rhodaniden, allgemein von solchen Salzen, die den Absorptionskoeffizienten der schwefligen Säure abnorm erhöhen, zu den stabilen Alkylsulfonaten umlagern:

$$\begin{matrix} OR \\ SO_2 \\ Na \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} ONa \\ SO_2 \\ R. \end{matrix}$$

Die Alkylsulfonate werden dabei in Form der schon von Strecker dargestellten Doppelsalze erhalten, z. B. gibt äthylschwefligsaures Natrium mit

---

[1]) Engler-Höfer, Das Erdöl. Leipzig 1913. Bd. I, Seite 231, 233.

[2]) Worstall, Am *20*, 664 (1898).

[3]) Graebe, A. *146*, 37 (1868). — Strecker, A. *148*, 90 (1869). — Bender, A. *148*, 96 (1868). — Callmann, A. *148*, 101 (1868). — Hemilian, A. *168*, 145 (1873).

[4]) Fr. Mayer, B. *23*, 908 (1880).

[5]) Hemilian, B. *6*, 562 (1873). [6]) D. R. P. 55007; C. *1891*, I, 767.

[7]) Husemann, A. *126*, 272 (1863). — V. Meyer, A. *171*, 53 (1874). — Königs, B. *7*, 1163 (1874). — Guareschi, B. *12*, 682 (1879). — Andreasch, B. *16*, 1185 (1883). — R. Otto, J. pr. [2], *36*, 437 (1887). — Kohler, Am. *69*, 732 (1897).

Jodnatrium das Doppelsalz $(C_2H_5 \cdot SO_3Na)_4 \cdot NaJ$. Die dafür nötigen Salze der alkylschwefligen Säure gewinnt man[1]) durch Sättigen von alkoholischen Lösungen von Kalium- oder Natriumalkoholat bzw. einer alkoholischen Suspension von Magnesiumalkoholat[2]) mit trockner schwefliger Säure:

$$SO_2 + R \cdot ONa = \begin{matrix} OR \\ SO_2 \\ Na. \end{matrix}$$

Auch durch Verseifung des Äthylesters der schwefligen Säure bei Gegenwart von Jodalkyl mit Kali entstehen Sulfonate, mit Äthyljodid äthylsulfonsaures, mit Allyljodid allylsulfonsaures Kali[3]).

Ebenfalls allgemein anwendbar ist die Methode der Oxydation von Mercaptanen mit Salpetersäure[4]):

$$R \cdot SH + 3\,O = R \cdot SO_3H.$$

Über die Darstellung der Sulfonsäuren aus ihren Estern und Chloriden siehe diese.

Außer diesen mehr oder weniger allgemein anwendbaren Methoden gibt es auch eine Reihe von besonderen, von denen einige angeführt sein mögen. Für die einfachste Monosulfonsäure, die *Methylsulfonsäure*, $CH_3 \cdot SO_3H$, hat Kolbe eine Synthese aus den Elementen angegeben[5]). Aus Chlor und feuchtem Schwefelkohlenstoff entsteht das Trichlormethylsulfochlorid.

$$CS_2 + 5\,Cl_2 + 2\,H_2O = CCl_3 \cdot SO_2Cl + 4\,HCl + SCl_2.$$

Dies außerordentlich beständige Chlorid, das sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren läßt und anscheinend weder mit Ammoniak noch mit Aminen reagiert[6]), gibt mit konzentrierter Barytlauge trichlormethylsulfonsaures Barium; durch Reduktion der freien Säure lassen sich die drei Chloratome nacheinander durch Wasserstoff ersetzen; das Endprodukt ist dann die Methylsulfonsäure:

$$CCl_3 \cdot SO_2Cl \xrightarrow{Ba(OH)_2} CCl_3 \cdot SO_3H \xrightarrow{Red.} CHCl_2 \cdot SO_3H \xrightarrow{Red.} CH_2Cl \cdot SO_3H \xrightarrow{Red.} CH_3 \cdot SO_3H.$$

Methionsäure (Methandisulfonsäure), $CH_2(SO_3H)_2$, die einfachste Disulfonsäure, bildet sich aus den verschiedensten aliphatischen Körpern (Acetonitril, Acetamid, Diäthylsulfat, Milchsäure[7])) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure. Ferner gibt Essigsäure mit Chlorsulfonsäure Sulfonessigsäure, die mit rauchender Schwefelsäure durch Ersatz des Carboxyls durch die Sulfonsäuregruppe in Methionsäure übergeht[8]):

---

[1]) Rosenheim und Liebknecht, B. *31*, 408 (1898). — Rosenheim und Sarow, B. *38*, 1301 (1905). — Siehe auch: Fox, Z. ph. C. *41*, 458 (1902).

[2]) Szarvasy, B. *30*, 1836 (1897).

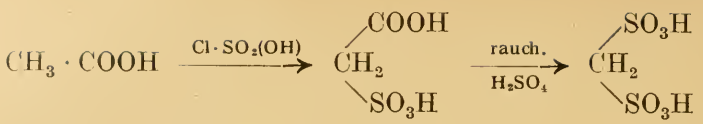
[3]) A. Arbusow und P. Pischtschimuka, *JK.* *41*, 451 (1909); C. *1909*, II, 685.

[4]) Löwig, Weidmann und Kopp, A. *35*, 346 (1840).

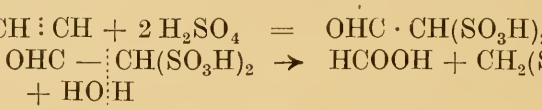
[5]) Kolbe, A. *54*, 145 (1845). [6]) Hantzsch, A. *196*, 86 (1897).

[7]) Buckton und A. W. Hofmann, A. *100*, 133. 169 (1856). — Streeker, A. *100*, 199 (1856); *118*, 290 (1861). — Husemann, A. *126*, 293 (1863). — R. Hübner, A. *223*, 203 (1884).

[8]) Baumstark, A. *140*, 82 (1866).

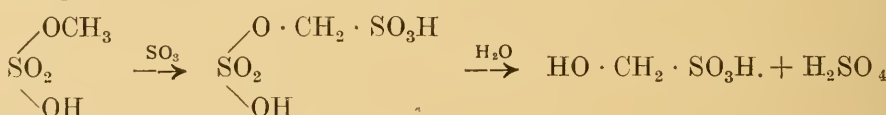


Bei der synthetischen Wichtigkeit der Methionsäure sei die beste Methode ihrer Darstellung von G. Schroeter[1]), die in der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen besteht, genauer angegeben. Dabei bildet sich primär Acetaldehyddisulfonsäure, die dann zu Methionsäure und Ameisensäure verseift wird:

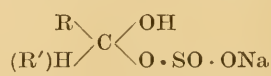


Darstellung von Methionsäure. Man leitet Acetylen unter Rühren und Kühlen mit Leitungswasser in 65—70%iges Oleum. Nach dem Verdünnen mit Eiswasser wird mit Kalkmilch abgesättigt, vom Gips getrennt und das Filtrat unter zeitweiligem Zusatz von Kalkmilch zur völligen Spaltung mitentstandener Acetaldehyddisulfonsäure eingedampft. Das methionsaure Calcium, das sich aus der konzentrierten Lösung abscheidet, wird mit Salzsäure angesäuert und mit einer gesättigten Lösung von Bariumchlorid Bariummethionat gefällt. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man weitere Mengen. Ausbeute: 700 g aus 1 kg Oleum. Zur Reinigung wird das Salz mit der äquivalenten Menge 10%iger heißer Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion verrührt, heiß vom Bariumsulfat filtriert und aus dem Filtrat mit Chlorbarium wieder Bariummethionat gefällt. Aus dem so gereinigten Salz wird die Säure wie oben in Freiheit gesetzt, die Lösung eingedampft, bis das Thermometer 125—130° zeigt, und schließlich in flachen Schalen 24 Stunden bei 150—160° getrocknet. So erhält man 92—96%ige Methionsäure als harten, grauweißen, sehr hygroskopischen Krystallkuchen, den man noch warm zerkleinert und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Oxymethansulfonsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, entsteht durch Sulfonierung von Methylschwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid und darauf folgende Spaltung mit Wasser[2]):



Ihre Salze sind verschieden von den aus Formaldehyd und Bisulfit entstehenden formaldehydschwefligsauren Salzen. Daraus sowie aus dem leichten Austausch des Schwefligsäurerestes (z. B. gegen Cyan) hat man geschlossen, daß den aus Aldehyden und Ketonen sich mit Bisulfit bildenden Additionsprodukten die Formeln von Schwefligsäure-*O*-estern von zweiwertigen Alkoholen der Form



zukommt, so daß sie nicht mehr als Oxysulfonsäuren bezeichnet werden können, als welche sie früher aufgefaßt wurden[3]).

Alhehyde und *Ketone* können mit rauchender Schwefelsäure direkt

[1]) G. Schroeter, A. *418*, 161 (1919).

[2]) Grimm, Diss., Freiburg i. Br. 1902. — Reinking, Dehnel und Labhardt, B. *38*, 1069 (1905).

[3]) Knoevenagel, B. *37*, 4039 (1904). — Knoevenagel und Lange, B. *37*, 4060 (1904).

sulfoniert werden[1]). Acetaldehyd liefert dabei Äthanal-2,2-disulfonsäure, $OHC \cdot CH(SO_3H)_2$, und wenig Methionsäure, Propionaldehyd gibt Propanal-2,2-disulfonsäure und Äthandisulfonsäure der Form $CH_3CH(SO_3H)_2$ oder $CH_2(SO_3H) \cdot CH_2(SO_3H)$ und aus Aceton erhält man Propanon-1,3,3-trisulfonsäure, $CH_2(SO_3H) \cdot CO \cdot CH(SO_3H)_2$. *Ungesättigte* Aldehyde und Ketone addieren schweflige Säure bzw. Natriumbisulfit an der Doppelbindung unter Bildung von Sulfonsäuren, so der Crotonaldehyd in folgender Weise[2]):

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO + 2\,H_2SO_3 = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH\langle \begin{matrix} O \cdot SO \cdot OH \\ OH \end{matrix}.$$

Aus Mesityloxyd entsteht[3])

$$(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CO \cdot CH_3 + NaHSO_3 = (CH_3)_2 \cdot C(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Im Perchlormethylmercaptan lassen sich drei Chloratome mit Bisulfit unter Bildung von *Methylmercaptantrisulfonsäure* umsetzen, indem gleichzeitig das vierte, an Schwefel gebundene Chloratom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird[4]):

$$CCl_3 \cdot SCl + 4\,K_2SO_3 + H_2O = 4\,KCl + KHSO_4 + C(SH)(SO_3K)_3.$$

Durch Kochen des Bleisalzes der Trisulfonsäure mit verdünnter Essigsäure läßt sich eine Sulfonsäuregruppe durch Wasserstoff ersetzen, so daß das Bleisalz der *Methylmercaptandisulfosäure*, $CH(SH)(SO_3H)_2$, entsteht.

Analog dem Perchlormethylmercaptan reagiert z. B. Chlorpikrin und gibt nitroformendisulfonsaures Kali, $CH(NO_2)(SO_3K)_2$[5]).

Die aromatisch substituierte *Benzylsulfonsäure* erhält man neben Benzylsulfon aus Benzylchlorid mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge bei Gegenwart von Zinkstaub[6]). Dabei verhält sich das Hydrosulfit wie eine Lösung von schwefligsaurem und sulfoxylsaurem Salz. Ersteres liefert die Sulfonsäure, letzteres die Sulfinsäure, die sich mit Benzylchlorid zum Sulfon umsetzt:

1. $C_6H_5 \cdot CH_2Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na + NaCl.$
2. $C_6H_5 \cdot CH_2Cl + Na_2SO_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Na + NaCl.$
3. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Na + C_6H_5 \cdot CH_2Cl = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2SO_2 + NaCl.$

Darstellung aromatischer Sulfonsäuren.

Den Übergang zwischen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden die *Cycloparaffine*. Deren Sulfonsäuren lassen sich durch *Oxydation* von *Cycloparaffinsulfinsäuren* gewinnen, die ihrerseits leicht aus den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden durch Schwefligsäureanhydrid erhalten werden können[7]).

---

[1]) M. Delépine, C. r. *133*, 876 (1901); C. *1902*, I, 100; Bl. [3], *27*, 7 (1902); C. *1902*, I, 405.

[2]) Ludwig, B. *9*, 658 (1888). — Haubner, M. *12*, 541 (1891).

[3]) Pinner, B. *15*, 592 (1882). — Harries, A. *330*, 188 (1904). — Knoevenagel B. *37*, 4038 (1904).

[4]) M. Albrecht, A. *161*, 129 (1872).

[5]) B. Rathke, A. *161*, 149 (1872).

[6]) E. Fromm und Palma, B. *39*, 3317 (1906).

[7]) W. Borsche und W. Lange, B. *38*, 2766 (1905). — Über negative Versuche zur Darstellung von Cycloparaffinsulfonsäuren: O. Aschan, Ch. Z. *29*, 747 (1905).

Darstellung von hexahydrobenzolsulfonsaurem Kali, $C_6H_{11} \cdot SO_3K$. 6 g angeätzter Magnesiumspäne werden mit einer Lösung von 30 g *R*-Hexylchlorid in 100 ccm Äther übergossen und auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Magnesiums schwach erwärmt. Dann wird mit weiteren 100 ccm Äther verdünnt und unter guter Kühlung ein lebhafter Strom von trocknem Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach Beendigung der Abscheidung des Reaktionsproduktes zerlegt man dies mit Eiswasser, hebt die ätherische Schicht ab, schüttelt noch mehrmals mit Äther durch und engt die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade ein. Nach hinreichender Konzentrierung scheidet sich beim Erkalten hexahydrobenzolsulfinsaures Magnesium in weißen Krystallkrusten ab.

Das rohe Salz wird unter vorsichtigem Erwärmen in Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit kalt gehaltener Permanganatlösung oxydiert. Man kocht auf, filtriert siedend heiß vom Braunstein, entfernt etwa noch vorhandenes Magnesium durch Zusatz von Kaliumcarbonatlösung und dampft bis zur beginnenden Krystallisation farbloser Nadeln (Di-*R*-hexylsulfon) ein. Nach dem Erkalten wird filtriert und aus dem Filtrat durch weitere Konzentrierung ein großer Teil des hexahydrobenzolsulfonsauren Kaliums gewonnen; der Rest wird aus den Abdampfrückständen der Mutterlaugen durch Extraktion mit absolutem Alkohol isoliert.

Zur Darstellung der freien Säure wird das Salz mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt und dies mehrere Tage mit Wasser digeriert. Durch Eindampfen erhält man die Hexahydrobenzolsulfonsäure als dunkelgefärbtes, zu Krystallen erstarrendes Öl, das durch Umlösen aus wenig absolutem Alkohol als sehr hygroskopische Krystallmasse vom Schmp. 90—92° erhalten wird.

In den Kern aromatischer Kohlenwasserstoffe läßt sich die Sulfonsäuregruppe durch direktes Sulfonieren mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur leicht einführen. Bei Anwendung rauchender Säure geht eine geringe Bildung von *Sulfonen* nebenher:

$$2\,C_6H_6 + SO_3 \;=\; (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O.$$

Aus Benzol läßt sich auf dem Wege eine Mono-, Di- und Trisulfonsäure gewinnen. Dabei soll nach Wundt[1]) Zumischung von *Infusorienerde* zum Sulfonierungsgemisch dessen Sulfonierungsvermögen erhöhen, und bei Gegenwart von *Tierkohle* soll man Sulfonsäuren bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur darstellen können[2]), die man sonst nur bei Anwendung höherer Temperatur oder stärkerer Säuren erhalten kann[3]).

Bei der direkten Sulfonierung erhält man die Sulfonsäuren stets im Gemisch mit überschüssiger Schwefelsäure. Die Trennung von dieser ist auf verschiedenen Wegen möglich. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die Sulfonsäure in der Schwefelsäure unlöslich ist, so daß man sie nur über Asbest oder Glaswolle abzufiltrieren braucht. Häufig führt Eintragen von Salzlösungen, wie Kochsalz, Natriumacetat, Chlorkalium oder Chlorammonium in das Sulfonierungsgemisch zum Ziele. Dabei bilden sich die Alkali- oder Ammoniumsalze der Sulfonsäuren, die beim Konzentrieren der Lösungen auskrystallisieren. Zuweilen lassen sich auf diesem Wege bei der Sulfonierung entstandene isomere Sulfonsäuren, z. B. α- und β-Naphthalinsulfonsäure, durch fraktionierte Krystallisation infolge der schwereren Löslichkeit des einen Salzes gegenüber dem anderen trennen. Eine weitere Isolierungs-

[1]) G. Wendt, D. R. P. 71556.

[2]) D. R. P. 74639.

[3]) Über Sulfonieren mit SO_3 bei Gegenwart flüssiger SO_2: Grob und Adams, A. P. 1422564; C. *1922*, IV, 708. — Über Sulfonieren bei Gegenwart von Jod: Auger und Vary, C. r. *173*, 239 (1921); C. *1922*, I, 492. — Über Sulfonierung im Vakuum zum Zwecke der Entfernung gebildeten Wassers: Th. Barrett Compagny, Schw. P. 90298; C. *1922*, IV, 836. Wiedergewinnung überschüssiger Schwefelsäure: Dieselbe, Schw. P. 90292; C. *1922*, IV, 836.

methode beruht darauf, daß die Calcium-, Barium- und Bleisalze der Sulfonsäuren im allgemeinen in heißem Wasser löslich, die entsprechenden Sulfate aber praktisch unlöslich sind. Man neutralisiert daher das Sulfonierungsgemisch mit den Carbonaten der genannten Metalle und filtriert heiß von den ungelösten Sulfaten ab. Die *freien* Sulfonsäuren, die im allgemeinen sich durch ihre große Hygroskopizität auszeichnen, gewinnt man durch Umsatz der Bleisalze mit Schwefelwasserstoff, Abfiltrieren vom Schwefelblei und Eindampfen des Filtrats.

Nach Krafft[1]) kann man Sulfonsäuren auch durch Vakuumdestillation reinigen bzw. isolieren, da diese selbst oder ihre Derivate im Vakuum des Kathodenlichtes zum Teil unzersetzt destillierbar sind. Dabei ergab sich, daß die Unterschiede zwischen Sulfonsäuren und Carbonsäuren sich geradezu von denen zwischen Schwefeltrioxyd und Kohlendioxyd ableiten lassen. Nachstehend seien die Siedepunkte einiger Sulfonsäuren bzw. deren Abkömmlinge im Hochvakuum angeführt:

	Sdp.	Steighöhe der Dämpfe
Benzolsulfonsäure	135—137°	90 mm
p-Toluolsulfonsäure	146—147°	65 „
p-Toluolsulfochlorid	80°	95 „
p-Xylolsulfonsäure	149°	55 „
p-Xylolsulfochlorid	77°	85 „
p-Nitrobenzolsulfochlorid	108°	

Auch die Ester (siehe unten) eignen sich wegen ihrer Destillierbarkeit im Wasservakuum zuweilen zur Reinigung der Säuren[2]).

	Sdp.	Druck
Benzolsulfonsäure-methylester	150°	15 mm
„ -äthylester	156°	„
„ -propylester	162—163°	„
p-Toluolsulfonsäure-äthylester	175°	„
p-Chlorbenzolsulfonsäure-methylester	165—166°	„
„ -äthylester	171—172°	„
p-Brombenzolsulfonsäure-methylester	176°	„
„ -äthylester	181—182°	„
α-Naphthalin-sulfonsäure-methylester	214	„
β- „ methylester	224—225°	„

In eigenartiger Weise hat Guyot[3]) die **Sulfonierung von Benzol** fast ohne Bildung von Sulfon so durchgeführt, daß er direkt krystallisierte Säure erhält. Läßt man Benzol durch auf 100° erhitzte Schwefelsäure geringer Konzentration (z. B. Kammersäure) gehen, so findet zunächst keine Einwirkung statt, wohl aber nehmen die Benzoldämpfe Wasser aus der Säure mit fort. Diese wird dadurch konzentrierter, bis schließlich die Konzentration so weit fortgeschritten ist, daß Sulfonierung des Benzols einsetzt. Diese schreitet, da das bei der Reaktion entstehende Wasser durch die entweichenden Benzoldämpfe stets mit fortgenommen wird, bis zum Verbrauch der ganzen Säure, so daß sich schließlich im Reaktionsgefäß reine Benzolsulfonsäure befindet, die beim

[1]) F. Krafft und W. Wilke, B. *33*, 3207 (1901). — Siehe auch Verh. d. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, *1899*, II, 136.

[2]) F. Krafft und A. Roos, B. *25*, 2255 (1892).

[3]) A. Guyot, Chim. et Ind. *2*, 1167 (1919); C. *1920*, I. 565.

Erkalten krystallinisch erstarrt. Nimmt man stärkere Schwefelsäure (66° Bé), so beginnt die Sulfonierung sofort. Die Konzentration der Säure fällt aber schnell, da die Benzoldämpfe der starken Säure Wasser nicht entziehen können. Erst wenn die Konzentration der Säure auf 64% SO_3 gesunken ist, erfolgt die Reaktion wie vorher, und das Reaktionswasser wird in dem Maße seiner Bildung mit fortgenommen. Als einziges Nebenprodukt entsteht etwas Diphenylsulfon; dessen Bildung kann dadurch, daß man die Reaktion nicht ganz zu Ende gehen läßt, sowie durch Vermeidung von Überhitzung völlig vorgebeugt werden. Auch Toluol, Xylol und Chlorbenzol konnten so sulfoniert werden.

Bei der Sulfonierung von *Benzolbiderivaten* wird bei Gegenwart zweier nach Ortho und Para dirigierender Substituenten häufig das Metaderivat leichter sulfoniert als das Ortho- oder Paraderivat. So wird unter bestimmten Bedingungen von den drei Xylolen nur das m-Xylol sulfoniert[1]), und von den drei isomeren Kresolen wird beim Erhitzen mit vier Teilen saurem Natriumsulfat ebenfalls nur das m-Kresol in eine Sulfonsäure verwandelt[2]). Analog läßt sich Resorcin bedeutend leichter sulfonieren als Phenol[3]). Sind dagegen zwei nach Meta dirigierende Substituenten in Metastellung vorhanden, so ist die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome so erschwert, daß Sulfonierung nur schwierig eintritt[4]). Näheres über Reaktionshemmungen und Erleichterungen siehe: Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern; Leipzig 1909.

Bei der Darstellung von *aminosubstituierten Sulfonsäuren* vom Typus der Sulfanilsäure durch Sulfonieren primärer aromatischer Basen entstehen zunächst die sauren Sulfate dieser Basen, die sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur — wahrscheinlich über die entsprechenden Sulfaminsäuren (siehe diese) — unter Wasserabspaltung in die Sulfanilsäuren umwandeln. Diese Wasserabspaltung kann man durch Anwendung eines Vakuums oder Durchleiten eines kräftigen Gasstromes (CO_2 oder Luft) unterstützen[5]). Dann läßt sich z. B. Sulfanilsäure schon in 50 Minuten glatt aus saurem Anilinsulfat gewinnen. Saures *as*-m-Xylidinsulfat, das sich nach dem üblichen technischen sog. „Backverfahren" nicht zu einer Sulfonsäure umwandeln läßt, liefert hierbei die 1,3-Dimethyl-4-aminobenzol-5-sulfonsäure, während bei Anwendung überschüssiger Schwefelsäure die 1,3-Dimethyl-4-aminobenzol-6-sulfonsäure entsteht[6]).

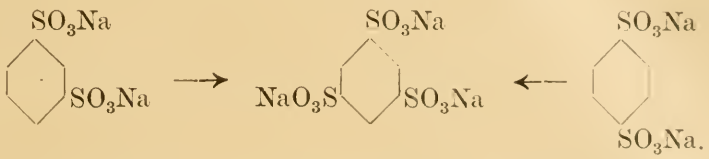
Bei der Sulfonierung besonders reaktionsfähiger Körper arbeitet man zweckmäßig in *indifferenten Verdünnungsmitteln.* So stellt V. Meyer[7]) Thiophensulfonsäure durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Thiophen dar, das in einem großen Überschuß von Petroläther (3 Liter auf 20 g) gelöst ist, da bei direkter Einwirkung völlige Verharzung des Thiophens eintritt.

Handelt es sich dagegen um die Einführung *mehrerer* Sulfonsäurereste, so kann man die Wirkung der Schwefelsäure durch Zugabe von *Phosphorpentoxyd* erhöhen. Aus Benzoesäure oder Toluol erhält man so unter gleich-

---

[1]) Reuter, Ch. Z. *13*, 830, 850 (1889).
[2]) Chem. Fabrik Ladenburg, D. R. P. 148703.
[3]) Hantzsch, B. *40*, 3537 (1907). — Obermiller, B. *40*, 3640 (1907).
[4]) Limpricht, B. *8*, 289 (1875); *9*, 554 (1876).
[5]) A. Junghahn, Ch. J. *26*, 57 (1903).
[6]) Deumelandt, Z. *1866*, 22.
[7]) V. Meyer, Die Thiophengruppe. Braunschweig 1888. Seite 112.

zeitigem Arbeiten unter Druck die entsprechenden Disulfonsäuren[1]), aus Phenol die Phenoltrisulfonsäure[2]) und aus Naphthalin die Naphthalintetrasulfonsäure[3]). Auch die Anwendung *höherer Temperatur* kann zum Ziele führen; z. B. bildet sich aus Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure bei 240—250° Benzoldisulfonsäure[4]). Die Einführung einer weiteren Sulfonsäuregruppe läßt sich auf diesem Wege nicht erreichen, wohl aber entsteht, wenn man das Natriumsalz der Disulfonsäure in gleicher Weise weiter behandelt, die 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure, und zwar ganz gleich, ob man vom Natriumsalz der m- oder p-Benzoldisulfonsäure ausgeht



Bei der oben erwähnten Darstellung der Benzoldisulfonsäure bildet sich neben etwa 1% Parasäure ausschließlich die m-Verbindung. Durch Zusatz geeigneter *Katalysatoren* wie Quecksilber kann man aber das Verhältnis der beiden Säuren so verschieben, daß die m- und p-Säure im Verhältnis 2 : 1 entstehen. Bei Anwendung von Eisen als Katalysator werden nur 10% an p-Säure gebildet. Eine quantitative Bildung von p-Säure ist auch mit Quecksilber nicht möglich, da m- und p-Benzoldisulfonsäure beim Erhitzen mit Quecksilber auf 240—250° bis zur Erreichung des oben angegebenen Gleichgewichtes ineinander übergehen.

Solche katalytischen Beeinflussungen haben sich auch in anderen Fällen durchführen lassen; besonders bewirkt der Zusatz geringer Mengen von Quecksilber oder Quecksilbersalzen bei der Sulfonierung des Anthrachinons, daß der Eintritt der Sulfonsäuregruppe nicht wie gewöhnlich in β-, sondern in α-Stellung erfolgt[5]). Dagegen konnte Holdermann[6]) eine Beeinflussung der Sulfonierung des Toluols, der Benzoesäure sowie des α-Naphthols bei Zusatz von Quecksilbersulfat nicht feststellen.

Auch die *Temperatur* spielt bei der Stellung der eintretenden Sulfonsäuregruppe eine Rolle. Daß bei der Sulfonierung des Toluols die schon an und für sich begünstigte Bildung der p-Toluolsulfonsäure noch mehr hervortritt, ist bekannt. Analog tritt die Entstehung der p-Säure bei der Sulfonierung des Phenols zugunsten der ortho-Säure durch Temperaturerniedrigung und durch Konzentrationsverminderung der Schwefelsäure zurück, zugleich ist hier aber eine geringe Gesamtausbeute die Folge[7]).

Über die Darstellung von Sulfonsäuren aus Sulfochloriden siehe unten. Von weiteren Darstellungen seien folgende erwähnt:

---

[1]) C. Senhofer, A. *164*, 126 (1872).

[2]) Derselbe, Wien. Anz. *1873*, 132; C. *1873*, 598.

[3]) Derselbe, M. *3*, 111 (1882); C. *1882*, 363.

[4]) R. Behrend und M. Mertelsmann, A. *378*, 352 (1911).

[5]) Iljinski, B. *36*, 4194 (1903). — R. E. Schmidt, B. *37*, 66 (1904). — D. R. P. 149801; 157123.

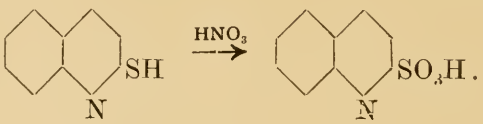
[6]) Holdermann, B. *39*, 1250 (1906). — Siehe dazu auch Holleman und Caland, B. *44*, 2504 (1911).

[7]) J. Obermiller, B. *40*, 3623 (1907); *41*, 697 (1908).

Diazoamidoverbindungen spalten sich beim Kochen mit *schwefliger Säure* in alkoholischer Lösung entsprechend folgender Gleichung:

$$C_6H_5N=N\cdot NHC_6H_5 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O = C_6H_5\cdot SO_3H + C_6H_5NH_2\cdot H_2SO_4 + N_2.$$

Sulfinsäuren und *Thiophenole* gehen durch *Oxydation* in Sulfonsäuren über. Da aber im allgemeinen beide erst durch Reduktion von Sulfonsäuren erhalten werden, hat diese Darstellung selten praktische Bedeutung. Man kann sie z. B. zur Gewinnung von Chinolinsulfonsäuren verwenden, da man aus den α- und γ-Thiochinolinen auf diese Weise die Chinolin-α- und γ-sulfonsäuren erhalten kann[1]:



Chinolin-β-sulfonsäuren lassen sich auf diesem Wege nicht darstellen. Näheres über die Oxydation von Sulfinsäuren und Mercaptanen siehe Bd. II, S. 162.

Schließlich läßt sich zuweilen auch die Nitrogruppe gegen die Sulfonsäuregruppe austauschen; z. B. entsteht durch Erhitzen von α-Nitroanthrachinon mit wäßriger Lösung von neutralem Alkalisulfit die Anthrachinon-α-sulfonsäure[2]); ebenso lassen sich aus 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon die 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfonsäure darstellen.

Reaktionen der Sulfonsäuren.

1. *Alkalischmelze.* Aliphatische Sulfonsäuren liefern mit Alkali ungesättigte Kohlenwasserstoffe[3]). Aus äthansulfonsaurem Natrium entsteht Äthylen

$$C_2H_5\cdot SO_3Na + KOH = C_2H_4 + H_2O + KNaSO_3,$$

aus äthylendisulfonsaurem Natrium Acetylen

$$(CH_2\cdot SO_3Na)_2 + 2\,KOH = 2\,C_2H_2 + 2\,H_2O + 2\,KNaSO_3.$$

Aromatische Sulfonsäuren liefern mit Alkali Phenole.

$$R\cdot SO_3K + KOH = R\cdot OH + K_2SO_3.$$

In der Technik, in der diese Reaktion in großem Maßstabe, z. B. zur Darstellung des Resorcins, des Naphthols usw. Verwendung findet, bedient man sich dafür des Schmelzens mit festem Alkali unter Zusatz geringer Mengen Wassers. Bei der Alkalischmelze von Naphthalinsulfonsäuren tritt häufig weitere Hydroxylierung ein. So gibt 1,3-Naphthalindisulfonsäure Trioxynaphthalin[4]). Das Analoge ist bei der Natronschmelze des anthrachinonsulfonsauren Natriums der Fall, bei dem durch gleichzeitige Oxydation selbst ohne Anwendung besonderer Oxydationsmittel lediglich durch den Luftsauerstoff Bildung von Alizarin eintritt[5]):

---

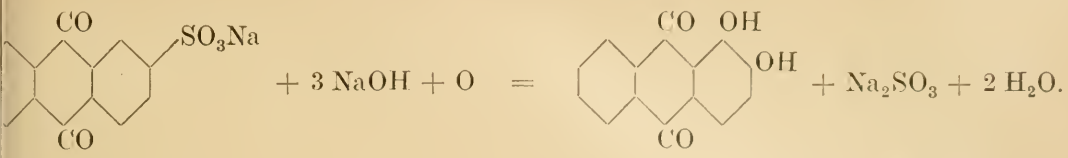
[1]) E. Besthorn und B. Geißelbrecht, B. *53*, 1017 (1920). — Dieselben Sulfonsäuren entstehen durch Umsatz der α- oder γ-Chlorchinoline mit Natriumsulfit.

[2]) R. E. Schmidt, B. *37*, 68 (1904).

[3]) Berthelot, Bl. [2], *13*, 19 (1870); C. *1870*, 410.

[4]) Armstrong und Wynne, Proc. *1890*, 136; B. *24*, Ref. 718 (1891).

[5]) Caro, Graebe und Liebermann, B. *3*, 359 (1870); W. H. Perkin, *9*, 281 (1876).



Sulfonsäuren der Benzolhomologen geben bei der Oxydationsschmelze mit Kali und Bleisuperoxyd die entsprechenden Benzoesäuren, z. B. Toluolsulfonsäure die Benzoesäure selbst. Xylolsulfonsäuren liefern die Phthalsäuren und Mesitylensulfonsäure die Trimesinsäure neben mehr oder weniger Oxybenzoesäuren. Dabei wird wahrscheinlich zuerst die entsprechende Aldehydsulfonsäure gebildet, die beim Erhitzen mit Kali äquimolekulare Mengen der Sulfonsäure des entsprechenden Benzylalkohols und Sulfobenzoesäure liefern. Die erste geht in Benzoesäure, die zweite in Oxybenzoesäure über. Dann erst erfolgt Ersatz der Sulfonsäuregruppe durch Wasserstoff und weitere Oxydation der Seitenkette zu Carboxyl[1]).

Bei der Alkalischmelze von *Naphthalinsulfonsäuren* tritt auch zuweilen Aufspaltung des Naphthalinkernes unter Bildung einfacher Benzolderivate ein; z. B. gibt Naphthalin-m-disulfonsäure o-Toluylsäure, 2-Amino- bzw. 2-Oxy-naphthalin-6,8-disulfonsäure sowie 1,3,5-, 1,3,6-, 1,3,7- und 1,3,8-Naphthalintrisulfonsäuren geben die entsprechenden Oxytoluylsäuren, die dann weiter in m- bzw. o-Kresol zerfallen[2]).

Wäßrige verdünnte Alkalien sind auch beim Kochen ohne Einwirkung auf Sulfonsäuren. Beim Arbeiten unter Druck bei 300° läßt sich aber auch mit diesen der Umsatz erzwingen[3]). Benzolsulfonsäure liefert dabei Phenol nur in mäßiger Ausbeute, β-Naphthalinsulfonsäure geht aber bei 300° schon mit 1%iger Lauge glatt in β-Naphthol über. m-Benzoldisulfonsäure, die bei der Kalischmelze glatt Resorcin gibt, bildet mit Lauge nur m-Phenolsulfonsäure; o- und p-Phenolsulfonsäuren geben freies Phenol. Bei diesen Hydrolysen konkurrieren also zwei Reaktionen miteinander, die Spaltung in Kohlenwasserstoff und Sulfat

$$R \cdot SO_3H + H_2O = R \cdot H + H_2SO_4$$

und diejenige in Phenol und Sulfit

$$R \cdot SO_3H + H_2O = R \cdot OH + H_2SO_3.$$

Von besonderer Reaktionsfähigkeit sind die *Anthrachinon-α-sulfonsäuren*. Sie setzen sich schon beim Erhitzen mit Kalkmilch auf 180—200° in Oxyanthrachinone und mit Ammoniak oder primären Alkylaminen zu Amidoanthrachinonen bzw. Alkylamidoanthrachinonen um. Mit methylalkoholischem Kali wird die Sulfonsäuregruppe durch die Methoxylgruppe ersetzt[4]).

2. *Ersatz von SO_3H durch COOH.* Dieser läßt sich indirekt durch Destillation der sulfonsauren Alkalisalze mit Cyankalium bewirken, wobei Nitrile entstehen, die durch Verseifung in Carbonsäuren übergeführt werden können;

[1]) Graebe und Kraft, B. *39*, 794, 2507 (1906).

[2]) Kalle u. Co., D. R. P. 79028, 81484, 91201. — Meister, Lucius und Brüning, D. R. P. 81281, 81333. — Siehe auch R. Meyer und Hartmann, B. *38*, 3945 (1905).

[3]) F. Willson und K. H. Meyer, B. *47*, 3160 (1914).

[4]) R. E. Schmidt, B. *37*, 69 (1904).

z. B. bildet benzolsulfonsaures Natrium Benzonitril[1]). Direkt vollzieht sich der gleiche Umsatz durch Schmelzen der sulfonsauren Kaliumsalze mit Natriumformiat[2]). Dabei entsteht aus benzolsulfonsaurem Kalium Benzoesäure, aus sulfobenzoesaurem Kalium Isophthalsäure und aus α-naphthalinsulfonsaurem Salz α-Naphthalincarbonsäure.

3. *Ersatz von SO_3H durch Halogen.* Während in nicht substituierten Sulfonsäuren die SO_3H-Gruppe so fest sitzt, daß z. B. bei der Einwirkung von Chlor oder Chlor entwickelnden Substanzen auf wäßrige Lösungen von α- und β-Naphthalinsulfonsäuren diese unter Substitution eines Wasserstoffatoms in Chlornaphthalinsulfonsäuren umgewandelt werden[3]), wird durch Einführung gewisser Substituenten die Sulfonsäuregruppe so leicht abspaltbar, daß sie bei der Einwirkung von Halogen im Entstehungszustande durch diese ersetzt wird. So läßt sich z. B. in Benzolsulfonsäuren, die in o- oder p-Stellung durch Hydroxyl oder Amido substituiert sind, die SO_3H-Gruppe durch nascierendes Brom austauschen. Bei Naphthol- oder Naphthylaminsulfonsäuren gelingt der Ersatz durch Brom nicht, wohl aber der durch nascierendes Chlor durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Salzsäure und Chlorat[7]). Mit Chlor erhält man aus 2,6-Dibromsulfanilsäure Gemische von 4-Chlor-2,6-dibromsulfonsäure mit Tribromanilin. Jod wirkt auf Dibromanilinsulfonsäure nicht ein, wohl aber Jodmonochlorid, wobei 2,6-Dibrom-4-jod- und 2,4-Dibrom-6-jodanilin entstehen. Vergleichende Versuche ergaben, daß die SO_3H-Gruppe in o-Stellung reaktionsfähiger als in p-Stellung ist[4]).

Auch in den Nitronaphthalinsulfonsäuren läßt sich die Sulfonsäuregruppe bei Einwirkung von Salzsäure und Chlorat durch Chlor ersetzen. 1-Nitronaphthalin-5-sulfonsäure gibt dabei 1-Nitro-5-chlornaphthalin. In gleicher Weise sind aus verschiedenen Nitronaphthalindisulfonsäuren die entsprechenden Nitrodichlornaphthaline erhalten worden. Diese Umsetzungen verlaufen aber nicht ganz quantitativ. Auch bei Anwendung theoretischer Mengen Chlor lassen sich Oxydationsvorgänge nicht völlig vermeiden unter Bildung von gechlorten Chinonen, die sich aber durch Behandeln mit Alkalien leicht von den gechlorten Naphthalinen trennen lassen. Auf Nitronaphthalin-β-sulfonsäure ist die Reaktion nicht anwendbar[5]).

4. *Ersatz von SO_3H durch Wasserstoff.* Um die SO_3H-Gruppe in aromatischen Sulfonsäuren durch Wasserstoff zu ersetzen, erhitzt man sie mit konzentrierter Salzsäure; auch brom-, nitro- und amidosubstituierte Sulfonsäuren sind so spaltbar. Die Leichtigkeit, mit der dieser Umsatz vor sich geht, ist verschieden. Im allgemeinen werden Temperaturen von 150—200° angewandt. Manche Säuren widerstehen aber der Zersetzung selbst bei 250°[6]). Oder man destilliert das Ammonsalz der Sulfonsäure oder ein Gemisch des Bleisalzes mit Chlorammonium[7]). Besser mischt man nach Armstrong und Miller[8])

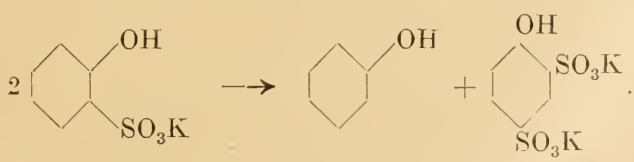
[1]) V. Merz und H. Mühlhäuser, B. *3*, 710 (1870).
[2]) V. Meyer, B. *3*, 112 (1870); A. *156*, 265 (1870).
[3]) W. Vaubel, Z. ang. *1900*, 686.
[4]) Sudborough und Lakhumalani, Soc. *111*, 41 (1917); C. *1917*, II, 101.
[5]) P. Friedländer, S. Karamessinis und O. Schenk, B. *55*, 45 (1922). — Siehe auch E. Sakellarios, B. *55*, 2846 (1922).
[6]) H. Limpricht, B. *10*, 315 (1877). [7]) V. Meyer, B. *16*, 1468 (1883).
[8]) Armstrong und Miller, Soc. *45*, 148 (1884); B. *17*, Ref. 523 (1884).

die Sulfonsäure mit verdünnter Schwefelsäure und leitet durch das auf etwa 170° erhitzte Gemenge Wasserdampf. Da die Sulfonsäuren der verschiedenen Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Temperaturen unter dem Einfluß der Schwefelsäure zerfallen, z. B.

Benzolsulfonsäure	bei 175°	Pseudocumolsulfonsäure	bei 115°
p-Toluolsulfonsäure	„ 150°	Cymolsulfonsäure	„ 130°,
o-, m-, p-Xylolsulfonsäure	„ 120°		

kann dieses Verfahren auch zu Trennungen, z. B. zu der des Naphthalins vom Tetrahydronaphthalin, dienen. Zu diesem Zweck führt man das Gemisch beider in die Sulfonsäuren über. Zersetzt man diese mit verdünnter Schwefelsäure bei 160°, so destilliert, da sich die Sulfonsäure des Naphthalins leichter zersetzen läßt als diejenige seines Tetrahydroderivates, unter den ersten Zersetzungsprodukten die größte Menge des Naphthalins über. Die Trennung ist aber nicht vollständig[1]). Außerdem wird bei den Hydrüren des Naphthalins infolge sekundärer Reaktionen nicht die ganze Menge des als Sulfonsäure angewandten Kohlenwasserstoffes frei, da sich dabei ein Teil der Monosulfonsäure in Disulfonsäuren umwandelt, die der Einwirkung des Wassers selbst bei einer Temperatur von 200° widerstehen. Bei noch höherer Temperatur findet Oxydation unter Bildung von schwefliger Säure statt. Zersetzt man dagegen das Alkalisalz der Sulfonsäure mit einem beträchtlichen Überschuß von Phosphorsäure von 60° Bé, so findet sich die frei werdende Schwefelsäure als Bisulfat, oder sie wird, wenn man eine genügende Menge Alkali zusetzt, völlig neutralisiert. Leitet man durch das Gemenge Wasserdampf und regelt man dabei die Temperatur so, daß die Menge des zugeführten und abdestillierten Wassers etwa gleich bleibt, so verläuft die Zersetzung fast quantitativ[2]).

5. *Weitere Umsetzungen der Sulfonsäuren*: Durch *Erhitzen für sich* oder mit Schwefelsäure werden Sulfonsäuren zuweilen in Isomere umgelagert. So geht die o-Toluolsulfonsäure bei höherer Temperatur in die p-Säure über und die Alkalisalze der α-Naphthylamin-4-sulfonsäure lagern sich beim Erhitzen in die Salze der 2-Sulfonsäure um[3]). Ebenso entsteht aus 1-Chlorbenzol-2,4-disulfonsäure beim mehrstündigen Erhiten mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 300° die 1-Chlorbenzol-3,5-disulfonsäure[4]). Eine Art Disproportionierung erleidet das Monokaliumsalz der o-Phenolsulfonsäure beim Erhitzen, indem es Phenol und Phenol-2,4-disulfonsäure (neben wenig Phenol-2,4,6-trisulfonsäure und p-Phenolsulfonsäure) liefert[5]):



Bei der Behandlung von Phenolsulfonsäuren mit *konzentrierter Salpetersäure* oder *Salpeter-Schwefelsäure* wird häufig die Sulfonsäuregruppe

[1]) Friedel und Crafts, Bl. [2], *42*, 66 (1884); C. *1884*, 706.
[2]) Friedel und Crafts, C. r. *109*, 95 (1889); C. *1889*, II. 364.
[3]) Chem. Fabr. Grünau, D. R. P. 56563.
[4]) S. C. J. Olivier, Rec. *38*, 351 (1919); C. *1920*, I, 754.
[5]) J. Obermiller, B. *43*, 1413 (1910).

durch die Nitrogruppe ersetzt. Davon macht man z. B. Gebrauch bei der Darstellung von Pikrinsäure, indem man zuerst Phenol in Phenoldisulfonsäure überführt und diese mit Salpetersäure zum Trinitrophenol umsetzt. Bei der direkten Nitrierung des Phenols tritt weitgehende Verharzung ein. Zuweilen läßt sich das auch mit heißer verdünnter Salpetersäure erreichen[1]).

Weitere Literatur: Elektrochem. Oxydation aromatischer Sulfonsäuren: Fichter, Brändlin und Hallauer, H. c. A. *3*, 410 (1920); C. *1920*, III, 378. — Elektrolyt. Oxydation von p-Toluolsulfonsäure: J. Sĕbor, Z. El. *9*, 370 (1903). — Kondensationsprodukte von Phenolsulfonsäuren durch Erhitzen unter vermindertem Druck evtl. unter Zugabe von kondensierenden Mitteln: B. A. S. F.; D. R. P. 260379. — Über Perjodide aus Benzolsulfonsäure und Jodkalium: Kastle und Hill, Am. *16*, 116 (1894); C. *1894*, I, 764. — Die Sulfongruppe als Fluorogen: H. Kauffmann, B. *40*, 838 (1907). — Acylierung von Benzolsulfonsäuren: G. Schroeter, B. *39*. 1559 (1906). — Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf Toluol: W. Steinkopf und K. Buchheim, B. *54*, 2963 (1921).

Abkömmlinge der Sulfonsäuren.

1. Sulfochloride.

Chloride der Sulfonsäuren — Sulfochloride genannt — erhält man entweder aus den *Alkalisulfonaten* mit *Phosphoroxychlorid* bzw. *Phosphorpentachlorid* oder mit letzterem aus den freien Säuren. Aliphatische Sulfochloride werden nach der ersten Methode, aromatische nach beiden Methoden dargestellt. Die Sulfochloride sind Flüssigkeiten oder feste Körper von charakteristischem Geruch, gegen Wasser verhältnismäßig beständig. Durch Reduktion geben sie je nach den Bedingungen Sulfinsäuren oder Mercaptane (siehe diese).

Von technischer Bedeutung, insbesondere für die Saccharindarstellung, ist die direkte Darstellung aromatischer Sulfochloride aus den *Kohlenwasserstoffen* mit *Chlorsulfonsäure*. Letztere kann in dreierlei Weise reagieren, entweder unter Bildung von Sulfonsäuren (I) oder von Sulfonen (II) oder schließlich von Sulfochloriden (III):

$$RH + Cl \cdot SO_2 \cdot OH \rightarrow R \cdot SO_3H + HCl \quad (I);$$
$$2\,RH + Cl \cdot SO_2 \cdot OH \rightarrow R \cdot SO_2 \cdot R + HCl + H_2O \quad (II);$$
$$RH + Cl \cdot SO_2 \cdot OH \rightarrow R \cdot SO_2Cl + H_2O \quad (III).$$

Letzteres ist der Fall bei Anwendung eines genügend großen Überschusses; das dabei freiwerdende Wasser zersetzt einen Teil der Chlorsulfonsäure in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff.

Diese Methode hat besondere Anwendung für die Darstellung des Toluolsulfochlorids gefunden[2]). Die besten Ausbeuten bekommt man bei Anwendung von 4 Teilen Chlorsulfonsäure auf 1 Teil Toluol. Beim Arbeiten bei 0—5° erhält man etwa 30% ortho- und 70% para-Chlorid. Tiefere Temperatur läßt mehr ortho-, höhere mehr para-Derivate entstehen, doch sind die Unterschiede nicht groß. Man trennt die beiden Isomeren durch Ausfrieren bei —20°; reines p-Chlorid scheidet sich in Krystallen aus; das übrigbleibende Öl ist aber noch kein reines o-Chlorid. Eine völlige Reinigung ist

[1]) Armstrong, Soc. [2], *9*, 112. — Siehe auch O. Kühling, B. *38*, 3007 (1905).
[2]) D. R. P. 35211; 98030.

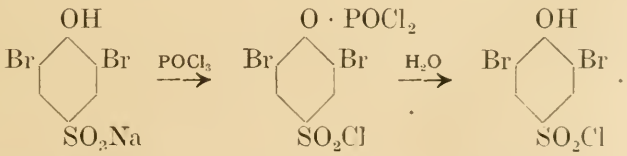
auch durch fraktionierte Destillation im Vakuum nicht zu erzielen[1]). Reines o-Chlorid erhält man aus o-Toluolsulfinsäure mit Chlor[2]).

Auch andere Sulfochloride sind mit Chlorsulfonsäure dargestellt worden, so Benzolsulfochlorid[3]) und die Sulfochloride des Xylols[4]), Durols[5]), Chlorbenzols[6]), 6-Bromcymols[7]) und Nitrobenzols[8]). Da sie sich zu den entsprechenden Sulfonsäuren verseifen lassen, ist die Methode auch zu deren Darstellung brauchbar.

Darstellung von Benzolsulfochlorid nach Ullmann. Zu 80 g Chlorsulfonsäure werden im Laufe einer Stunde 20 g Benzol unter gutem Schütteln bei einer Temperatur von 15—20° gegeben. Man gießt die Masse auf Eis, zieht das ausgeschiedene Öl mit Äther aus, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert den nach dem Verdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand im Vakuum. Bei 136° (20 mm) gehen 28 g Benzolsulfochlorid über, während 4,5 g Sulfobenzid im Kolben zurückbleiben.

Sulfojodide können aus den Alkalisalzen von Sulfinsäuren mit Jod erhalten werden. So wurden Benzol- und p-Toluolsulfojodid gewonnen. Äthylsulfojodid ließ sich auf diesem Wege nicht darstellen[9]).

Phenolsulfochloride entstehen auf die für Sulfochloride übliche Weise im allgemeinen nicht, weil die Hydroxylgruppe ebenfalls mit den chlorierenden Mitteln reagiert. Doch konnten Zincke und Glahn[10]) das Dibrom-p-phenolsulfochlorid aus dem entsprechenden Natriumsulfonat mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid erhalten. Sie nehmen an, daß infolge der Anwesenheit der Bromatome das Hydroxyl vor der Einwirkung des Phosphorpentachlorids geschützt sei. Anschütz[11]) hat aber gezeigt, daß dabei primär der Körper I entsteht, der dann durch Behandlung mit Eis unter Herausnahme des Phosphoroxychloridrestes in das freie Phenolsulfochlorid (II) übergeht:



Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Sulfonsäuren siehe unter „Sulfonsäureanhydride".

2. *Reaktionen der Sulfochloride.*

a) *Mit Ammoniak und Aminbasen*: Mit Ammoniak bilden die Sulfochloride *Sulfamide* (siehe diese). Mit primären und sekundären Aminen reagieren sie entsprechend den Formeln:

$$R \cdot SO_2Cl + R' \cdot NH_2 = R' \cdot NH \cdot SO_2 \cdot R + HCl;$$
$$R \cdot SO_2Cl + (R')_2 : NH = (R')_2 : N \cdot SO_2 \cdot R + HCl.$$

---

[1]) Fr. Ullmann und Lehner, B. *38*, 729 (1905). [2]) D. R. P. 124407.
[3]) F. Ullmann, B. *42*, 2057 (1909). — Siehe auch Pummerer, B. *42*, 1802, 2274 (1909). [4]) Beckurts und Otto, B. *11*, 2068 [Anm.] (1878).
[5]) Jacobsen und Schnapauff, B. *18*, 2841 (1885).
[6]) F. Ullmann und Korselt, B. *40*, 641 (1907).
[7]) Paternò und Canzoneri, G. *11*, 126 (1881).
[8]) D. R. P. 89997 (1895).
[9]) R. Otto und J. Tröger, B. *24*, 478, 488 (1891).
[10]) W. Zincke und W. Glahn, B. *40*, 3042 (1907).
[11]) Anschütz, A. *358*, 95 (1908).

Die beiden so entstehenden Körperklassen unterscheiden sich dadurch, daß die aus primären Aminen entstehenden, am Stickstoff noch ein Wasserstoffatom enthaltenden in Alkali löslich sind, die aus sekundären Aminen sich bildenden dagegen nicht. Man hat auf diese verschiedenen Eigenschaften eine Methode zur Trennung primärer und sekundärer Aminbasen gegründet[1]). Indessen ist dieselbe nach Solonina[2]) mit zwei Fehlerquellen behaftet.

1. Manche primären Basen geben mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge neben den normalen, in Alkali löslichen Monobenzolsulfamiden dibenzolsulfonierte Produkte der Form $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2 : NR$, die in Alkali unlöslich sind und daher sekundäre Basen vortäuschen.

2. Benzolsulfamide der höheren fetten und hydrierten cyclischen Basen geben mit Alkali unlösliche, in Wasser dissoziierende Salze. Sie lassen sich also von benzolsulfonierten sekundären Basen ebenfalls nicht mehr durch ihre Löslichkeit in Alkali unterscheiden.

Mit β-Anthrachinonsulfochlorid läßt sich zwar[3]) der qualitative Nachweis primärer und sekundärer Basen allgemein führen, eine quantitative Trennung ist aber nicht zu erzielen.

Trotzdem kann man nach Hinsberg und Keßler[4]) die Benzolsulfochlorid-Methode verwenden, wenn man folgendes beachtet:

1. Dibenzolsulfamide der Form $(C_6H_5SO_2)_2 : NR$ werden durch Erwärmen mit alkoholischem Natriumäthylat unter Abspaltung eines Benzolsulfonsäurerestes in normale Sulfamide der Form $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHR$ übergeführt.

2. Die in Alkali unlöslichen Monobenzolsulfonderivate der höheren primären Basen werden mit Natrium in absolut-ätherischer Lösung in ätherunlösliche Natriumsalze übergeführt, während die Benzolsulfamide sekundärer Basen alle in Äther löslich sind und von Natrium nicht verändert werden.

Auf Grund dieser Feststellungen sind von Hinsberg und Keßler Verfahren zur Trennung primärer und sekundärer Basen mit weniger und mit mehr als 6 C-Atomen ausgearbeitet worden, deren genaue Vorschriften im Original nachgelesen werden müssen.

Äthylendisulfochlorid und *Anilin* reagieren nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot SO_2Cl \\ | \\ CH_2 \cdot SO_2Cl \end{matrix} + 3\,C_6H_5NH_2 = SO_2 + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \cdot SO_2 \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$$

unter Bildung von Vinylsulfon-p-anilid. Diese merkwürdige SO_2-Abspaltung erfolgt auch bei Eiskühlung und in Verdünnung mit Benzol. Substituenten im Anilin, gleichgültig in welcher Stellung, hemmen sie nicht, Nitroanilin reagiert nur langsamer, Toluidine, p-Phenetidin und m-Chloranilin reagieren wie Anilin[5]).

Gegen *tertiäre* Amine verhalten sich Sulfochloride verschieden, je nachdem in wäßriger oder in hydroxylfreier Lösung gearbeitet wird. Benzolsulfochlorid liefert mit *wäßriger* Trimethylaminlösung eine Verbindung der wahrscheinlichen Formel $(CH_3)_3(C_6H_5SO_2)NCl$[6]), in der vielleicht das erste bisher isolierte quartäre Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Säurechlorid vorliegt.

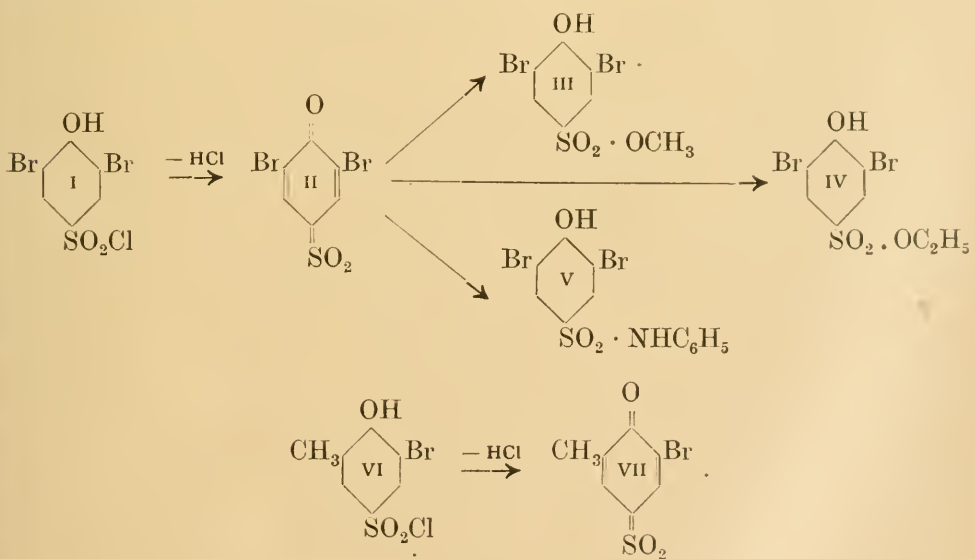
---

[1]) O. Hinsberg, B. *23*, 2963 (1890).
[2]) Solonina, C. *1897*, II, 818; *1899*, II, 867.
[3]) O. Hinsberg, B. *33*, 3526 (1900).
[4]) O. Hinsberg und J. Keßler, B. *38*, 906 (1905).
[5]) W. Autenrieth und Koburger, B. *36*, 3626 (1903).
[6]) M. Kauffmann und D. Vorländer, B. *43*, 2741 (1910).

In *hydroxylfreien* Lösungsmitteln[1]) verhalten sich Sulfochloride gegen starke Tertiärbasen wie Carbonsäurechloride, d. h. es tritt nur dann Reaktion ein, wenn sich in der Nähe der Sulfonsäuregruppe ein beweglicher Wasserstoff befindet, während aromatische Sulfochloride weder Additions- noch Kondensationsprodukte liefern. An Stelle der dabei zu erwartenden, den Ketenen analogen „Sulfene" entsteht aber z. B. aus Benzylsulfochlorid und Triäthylamin Stilben, indem wohl das intermediär gebildete Sulfen unter Schwefeldioxydabspaltung Phenylmethylen liefert, das sich sofort zu Stilben polymerisiert:

$$2C_6H_5CH_2 \cdot SO_2Cl \xrightarrow{-2HCl} 2C_6H_5CH : SO_2 \xrightarrow{-2SO_2} 2C_6H_5CH< \rightarrow C_6H_5CH : CHC_6H_5.$$

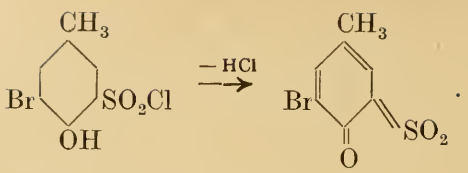
b) *Sulfochinonbildung*: 2,6-Dibromphenol-4-sulfochlorid (I) und 3-Brom-1,2-kresol-5-sulfochlorid (VI) geben in acetonischer Lösung bei der Behandlung mit Soda oder Natriumacetat unter Chlorwasserstoffabspaltung *gelbe* Lösungen[2]), in denen offenbar *Sulfochinone* (II und VII) vorliegen. Sie in monomolekularer Form zu fassen, gelang nicht. Die ausfallenden *weißen* Krystalle sind wohl Polymerisationsprodukte, deren Molekulargröße sich nicht mit Sicherheit bestimmen ließ. Während das Polymere des Sulfochinons II mit Methyl- und Äthylalkohol sowie mit Anilin unter Bildung der Körper III, IV und V reagiert, ist das Polymere des Sulfochinons VII gegen diese Körper völlig indifferent.



Auch das 5-Brom-1,4-kresol-3-sulfochlorid gibt mit Natriumacetat ein Sulfochinon[3]), das ebenfalls nur in der polymeren, indifferenten Form erhalten werden konnte. o-Sulfochinone sind also ebenso leicht polymerisierbar wie p-Chinone.

---

[1]) E. Wedekind und Schenk, B. *44*, 198 (1911).
[2]) Th. Zincke und R. Brune, B. *41*, 902 (1908); *44*, 185 (1911).
[3]) Th. Zincke und J. Kempf, B. *44*, 413 (1911).



c) *Weitere Umsetzungen*: Bei Amidoximen und Oximen bewirkt Benzolsulfochlorid wie Phosphorpentachlorid Umlagerung im Sinne der Beckmannschen Reaktion, so daß z. B. $C_6H_5 \cdot C\langle^{NOH}_{NH_2}$ in $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ umgewandelt wird. Dabei können unter Umständen auch schwefelhaltige Produkte entstehen[1]).

Mit Natriumsuperoxyd bildet Benzolsulfochlorid *Benzolsulfoperoxyd*

$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2Cl + Na_2O_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + 2\,NaCl,$$

farblose Prismen, die sich an der Luft schnell gelblich färben und zu einer braunen Masse zerfließen[2]).

3. *Sulfonsäureanhydride.*

Anhydride der Sulfonsäuren der Form $R \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot R$ entstehen

a) aus *Sulfochloriden* und den *Silbersalzen* der *Sulfonsäuren*,

b) aus *Sulfochloriden* und *cyansaurem Silber* neben Sulfonylisocyanaten der Kohlenwasserstoffe.

Z. B. gewinnt man Methansulfonsäureanhydrid durch 3stündiges Erhitzen von Methansulfochlorid und methansulfonsaurem Silber auf 160° oder, neben wenig Methansulfonylisocyanat, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot N : CO$, durch Eintragen von Silbercyanat in auf 120° erhitztes Methansulfochlorid[3]).

Die Entstehung der Anhydride mit Silbercyanat dürfte der vorherigen Bildung von sulfonsaurem Silber zuzuschreiben sein[4]) und sich in folgender Weise erklären lassen:

$$C_6H_5 \cdot SO_2Cl + CNOAg \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_3Ag + CNCl;$$
$$C_6H_5 \cdot SO_2Cl + C_6H_5SO_3Ag \rightarrow (C_6H_5 \cdot SO_2)_2O + AgCl.$$

Die Sulfonsäureanhydride zerfließen an der Luft, sind aber gegen kaltes Wasser verhältnismäßig beständig, während sie durch heißes Wasser zu Sulfonsäuren verseift werden.

c) Sulfonsäureanhydride entstehen auch bei der Einwirkung von *Thionylchlorid* auf *aromatische Sulfonsäuren* oder deren Salze[5]). Die Reaktion verläuft je nach der Qualität des Thionylchlorids qualitativ und quantitativ verschieden und zwar entweder nach I unter Chlorid-, oder nach II unter Anhydridbildung:

$$\text{I.}\quad R \cdot SO_3H + SOCl_2 = R \cdot SO_2Cl + SO_2 + HCl;$$
$$\text{II.}\quad 2\,R \cdot SO_3H + SOCl_2 = R \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot R + SO_2 + 2\,HCl.$$

---

[1]) F. Tiemann, B. *24*, 4162 (1891). — J. Pinnow, B. *24*, 4167 (1891). — A. Werner und A. Piquet, B. *37*, 4295 (1904) und E. Beckmann und Liesche, B. *56*, 6 (1923). [2]) R. F. Weinland und Lewkowitz, B. *36*, 2702 (1903).

[3]) O. C. Billeter, B. *38*, 2014, 2018 (1905).

[4]) Derselbe, B. *36*, 3215 (1906).

[5]) H. Meyer und K. Schlegl, M. *34*, 705 (1913); C. *1913*, I, 2116.

Mehr oder weniger Säurechlorid entsteht dabei durch weitere Einwirkung des Thionylchlorids auf das Anhydrid stets. Oft liefern freie Säuren das Anhydrid, ihre Alkalisalze aber nicht, und umgekehrt geben zuweilen Säuren, die in freier Form das Chlorid bilden, als Alkalisalze die Anhydride. Aus einzelnen Säuren, z. B. den drei Xylolsulfonsäuren und der α-Naphthalinsulfonsäure, wurden nur die Chloride erhalten.

Der Einfluß des Thionylchlorids zeigt sich z. B. darin, daß Mesitylensulfonsäure mit reinem Thionylchlorid und manchen Thionylchloriden des Handels nur Chlorid, mit anderen auch Anhydrid gibt. Umgekehrt verhält sich die Pseudocumolsulfonsäure; sie bildet in den Fällen, in denen die Mesitylensulfonsäure das Chlorid entstehen läßt, das Anhydrid und umgekehrt.

Von den untersuchten Verunreinigungen des käuflichen Thionylchlorids wirkt nur die schweflige Säure günstig auf die Anhydridbildung. Zur Reinigung wird das Thionylchlorid über Dimethylanilin oder besser über Chinolin destilliert. Vollkommen farblos wird es erhalten, wenn man es langsam über Leinöl, eventuell noch über reines Bienenwachs destilliert.

4. Ester der Sulfonsäuren.

a) *Darstellung*: Das Stehenlassen von Sulfochloriden mit einem großen Überschuß von Alkohol liefert zwar Ester, aber nur langsam und in sehr mäßiger Ausbeute. Zweckmäßiger läßt man *Natriumalkoholate* auf *Sulfochloride* einwirken[1]), indessen ist die Methode dann nicht brauchbar, wenn das betreffende Alkoholat schwer zugänglich ist. Die Zuhilfenahme tertiärer Basen bewährt sich nicht immer, da diese mit dem entstandenen Ester reagieren können[2]). *Jodalkyle* geben mit *Silbersulfit* nicht die Schwefligsäureester, sondern Ester der Sulfonsäuren[3]):

$$2\,C_2H_5J + AgSO_2 \cdot OAg = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5 + 2\,AgJ.$$

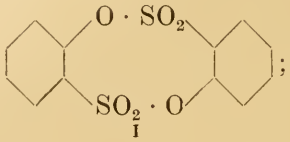
Sehr befriedigende Ausbeuten erhält man, wenn man das Gemisch des Sulfochlorids mit dem betreffenden Alkohol oder Phenol nach Schotten-Baumann unter Kühlung und Schütteln portionsweise mit 20—30%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt. Nach mehrstündigem Schütteln werden die Schichten, eventuell unter Wasserzusatz, getrennt, die Esterschicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Ester im Vakuum destilliert. Auch *Halohydrine* kann man trotz ihrer großen Reaktionsfähigkeit gegen Alkalien mit Sulfochloriden verestern[4]). Mononitrophenole reagieren leicht, Dinitrophenole schwieriger, Trinitrophenole gar nicht. p-Amidophenol liefert mit Benzolsulfochlorid die beiden Körper $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$[5]).

Cyclische Doppelester der Phenol-o-sulfonsäuren liegen in den *Sulfonyliden* vor, von denen zwei Vertreter dargestellt wurden[6]). Phenylen-o-sulfonylid (I) entsteht aus Acetylphenol-o-sulfonylchlorid mit Ammoniak oder Diäthylamin und p-Methylphenylen-o-sulfonylid (II) analog aus

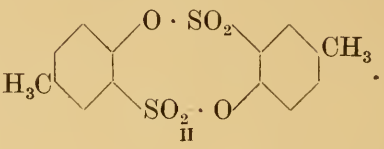
---

[1]) R. Schiller und R. Otto, B. *9*, 1638 (1876). — Erdmann, A. *246*, 245 (1894). [2]) Ferns und Lapworth, Soc. *101*, 273 (1912); C. *1912*, I, 1704.
[3]) P. Kurbatow, B. *6*, 197 (1873).
[4]) R. Otto, B. *19*, 1832 (1886); *24*, 643 (1891). — Z. Földi, B. *53*, 1836 (1920).
[5]) M. Georgescu, B. *24*, 416 (1891); Bulet., *8*, 668; C. *1900*, I, 543.
[6]) R. Anschütz, B. *45*, 2378 (1912).

p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid oder aus p-Kresol-o-sulfonsäure mit Phosphoroxychlorid.



I



II

Es sind sehr beständige Verbindungen, die mit konzentriertem Alkali in die Alkalisalze der Phenolsulfonsäuren gespalten werden.

b) *Reaktionen der Ester*: Neutrale Ester von Sulfonsäuren verhalten sich in mancher Beziehung anders als Carbonsäureester. Viele werden z. B. durch Wasser und verdünnte Alkalien schon in der Kälte verhältnismäßig leicht verseift. Dagegen besteht eine gewisse Analogie mit Estern der Salpeter- und Schwefelsäure, indem bei Einwirkung von Ammoniak neben Ammoniumsulfonaten Alkylaminsalze der betreffenden Sulfonsäuren entstehen, sich also Ammoniak in das Molekül des Sulfonsäureesters einlagert

$$R \cdot SO_2 \cdot OR' + NH_3 = R \cdot SO_2 \cdot O(NH_3R'),$$

analog wie Äthylnitrat und Ammoniak salpetersaures Äthylamin gibt[1]). Auch Äthylamin konnte mit Benzolsulfonsäureäthylester zum benzolsulfonsauren Diäthylamin umgesetzt werden[2]).

Während, wie oben gesagt, Sulfochloride *in der Kälte* mit Alkoholen Sulfonsäureester geben, liefern sie *in der Wärme* nur freie Sulfonsäuren. Das beruht darauf, daß neben der Reaktion zwischen Sulfochlorid und Alkohol eine solche zwischen Ester und Alkohol verläuft, so daß der Ester unter Bildung von Äther verseift wird:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5 \cdot SO_3H + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Diese Reaktion ist analog derjenigen von Alkohol auf Alkylschwefelsäure, und man kann daher nach Krafft und Roß[3]) aromatische Sulfonsäuren bzw. deren Ester, nach G. Schroeter[4]) aber ganz besonders auch Alkylester der Methionsäure zur *Darstellung von Äthern* verwenden. Die Methode gestattet eine kontinuierliche Ätherdarstellung, da die Sulfonsäure nicht wie Schwefelsäure reduziert wird, und gibt von schwefliger Säure freie Produkte. Besonders gute Ausbeuten erzielt man bei den höheren Ätherhomologen, deren Darstellung mit Schwefelsäure teils gar nicht, teils nur mit schlechter Ausbeute gelingt.

Nach Ullmann und Werner[5]) kann man mit Hilfe aliphatischer Arylsulfonsäureester auch Phenole in deren Alkyläther überführen, wobei man entweder das Alkaliphenolat in alkoholischer Lösung bzw. benzolischer oder absolut-acetonischer Suspension mit dem Ester erwärmt, oder, wie bei der Methylierung mit Dimethylsulfat, das freie Phenol in wäßrigem Alkali löst und mit dem portionsweise der Lösung zugesetzten Ester unter Erwärmen schüttelt. Nach Földi[6]) übertrifft dabei der Benzolsulfonsäure*allyl*ester

---

[1]) Heintz, A. *127*, 43 (1863).
[2]) W. Autenrieth und Bernheim, B. *37*, 3800 (1904).
[3]) F. Krafft und Roß, B. *26*, 2823 (1893). — F. Krafft, B. *26*, 2829 (1893).
[4]) G. Schroeter, A. *418*, 161 (1919).
[5]) Ullmann und Werner, A. *327*, 109 (1903).
[6]) Földi. B. *53*, 1839 (1920).

alle anderen an Reaktionsfähigkeit. Ester der Halohydrine reagieren weit träger als die der aliphatischen Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$. Substituenten in den Phenolen, die deren Säurecharakter erhöhen, wie Halogene, Nitrogruppen usw., hindern die Reaktion, und zwar in o-Stellung mehr als in p-Stellung[1]).

5. *Sulfamide.*

Amide der Sulfonsäuren stellt man dar durch Erwärmen der *Sulfochloride* mit *Ammoncarbonat* oder durch Einwirkung von *Ammoniak* in wäßriger, absolut-alkoholischer, ätherischer oder benzolischer Lösung. Eventuell ist, besonders beim Arbeiten mit wäßrigem Ammoniak, schwaches Erwärmen nötig. Dabei liegt aber die Gefahr vor, daß das entstehende Amid weiter mit dem Chlorid nach der Gleichung

$$R \cdot SO_2 \cdot NH_2 + ClSO_2 \cdot R = R \cdot SO_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot R + HCl$$

reagiert. Bei der Darstellung von o-Toluolsulfamid z. B. wird o-Toluolsulfochlorid unter Rühren oder Schütteln in überschüssiges 25%iges Ammoniak eingetragen, wobei man die Temperatur unter 30° hält. Nach erfolgter Umsetzung wird kurz aufgekocht, gekühlt und das ausgeschiedene Amid abfiltriert. Arbeitet man in den angegebenen organischen Lösungsmitteln, so leitet man in die Lösung des Sulfochlorids trocknes Ammoniak bis zu völligem Umsatz ein. Da die Sulfamide im allgemeinen schwer löslich sind, fallen sie zum Teil mit dem Chlorammonium aus und werden durch Extraktion mit absolutem Äther oder schneller mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol gewonnen[2]).

Auch durch Einwirkung von Wasser auf *Alkylsulfonylisocyanate* werden Sulfamide erhalten[3]).

Die Sulfamide eignen sich infolge ihrer guten Krystallisationsfähigkeit zur Charakterisierung und Identifizierung von Sulfonsäuren.

Die p-Toluolsulfaminsäure, $p \cdot C_6H_4(COOH)(SO_2NH_2)$, läßt sich mit Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen nicht verseifen, unter denen die o-Toluolsulfaminsäure glatt verseift wird[3]). Darauf gründet sich eine quantitative Bestimmung des Saccharins, des Anhydrids der o-Toluolsulfaminsäure, bei Gegenwart der p-Säure. Dazu werden 5 g des Gemisches mit 250 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird alkalisch gemacht, durch Destillation das entstandene Ammoniak ausgetrieben, in einer mit 70 ccm $n/2\text{-}H_2SO_4$ beschickten Vorlage aufgefangen und die Schwefelsäure mit n/2-KOH zurücktitriert.

Am Stickstoff substituierte Sulfamide lassen sich aus Sulfochloriden und primären oder sekundären Basen, zuweilen leichter bei Gegenwart von Pyridin, darstellen, z. B. das Toluol-p-sulfondiphenylamid aus p-Toluolsulfochlorid und Diphenylamin. Während ohne Pyridin Erhitzen auf 150° nötig ist und als Nebenprodukte ein blauer Farbstoff und harzige Produkte entstehen, werden mit Pyridin diese Nebenprodukte vermieden, und die Reaktion vollzieht sich schon bei Wasserbadtemperatur[4]).

Reduktion der Arylsulfamide mit Jodwasserstoff führt unter Stickstoffabspaltung zu Mercaptanen[5]):

---

[1]) Über Alkylierung aromatischer Basen mit Sulfonsäureestern: D. R. P. 112177.
[2]) Mc. Gowan, J. pr. [2], *30*, 281 (1884).
[3]) Billeter, B. *38*, 2015 (1905). [4]) Hefelmann, P. C. H. *35*, 105 (1894).
[5]) F. Reverdin und P. Crépieux, B. *35*, 1441 (1902).

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 + 7\,HJ = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH + NH_4J + 6\,J + 2\,H_2O.$$

Man arbeitet bei 70—100° im geschlossenen Gefäß und setzt zur Reduktion freiwerdenden Jods Jodphosphonium zu. Das Verfahren hat besonders für die Regenerierung der aktiven Aminosäuren aus den Arylsulfoverbindungen Anwendung gefunden.[1])

Sulfodichlor- und -dibromamide: F. D. Chattaway, Proc. *20*, 168 (1904); C. 1904, II, 435. — Soc. *87*, 145 (1905); C. *1905*, I, 1012. — Umsatz von Benzolsulfanilid mit Bromcyan zu Phenylcyanbenzolsulfamid: J. v. Braun, B. *37*, 2809 (1904). — Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfonsäuren: O. Wallach und Th. Huth, B. *8*, 317 (1889).

6. *Thiosulfonsäuren*

sind Sulfonsäuren, deren Hydroxyl durch Sulfhydryl ersetzt ist:

$$R \cdot SO_2 \cdot SH \text{ bzw. } \cdot R \cdot S\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown SOH \end{matrix} \text{ (vgl. Sulfinsäuren, Darst. 9).}$$

Ihre Salze entstehen aus *Sulfochloriden* und *Schwefelkalium*[2]):

$$C_2H_5 \cdot SO_2Cl + K_2S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SK + KCl,$$

wobei primär unter Schwefelabscheidung sulfinsaures Salz entsteht, das dann durch Wiederanlagerung des Schwefels das thiosulfonsaure Salz bildet:

$$C_2H_5 \cdot SO_2Cl + K_2S = C_2H_5 \cdot SO_2K + KCl + S;$$
$$C_2H_5 \cdot SO_2K + S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SK.$$

Die *Ester* der Thiosulfonsäuren entstehen aus den Salzen mit Halogenalkylen. Sie sind identisch mit den Oxydationsprodukten der Disulfide. Über ihre Konstitution siehe unter „Sulfoxyde".

2. Sulfaminsäuren.

Aromatische Sulfaminsäuren der Form $R \cdot NH \cdot SO_3H$ entstehen aus *aromatischen Basen* mit *Chlorsulfonsäure* oder *Schwefelsäure* in kalter Chloroformlösung. Sie werden über die Bariumsalze gereinigt[3]). Oder man trägt in die wäßrige Suspension von z. B. Nitrobenzol, der etwas Natriumphosphat zugesetzt ist, Hydrosulfit so ein, daß die Temperatur etwa 65° erreicht. Dann krystallisiert beim Erkalten Natriumphenylsulfamat aus[4]):

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + Na_2S_2O_4 + H_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3Na + NaHSO_4.$$

Die Reaktion gelingt auch bei den drei Nitrotoluolen, bei m-Nitroxylol und α-Nitronaphthalin.

Phenylsulfaminsaures Barium lagert sich bei 4stündigem Erhitzen auf 180° in Sulfanilsäure um. Bei der üblichen Darstellung letzterer dürfte daher die Sulfaminsäure intermediär gebildet werden[5]). Dagegen bleibt beim Erhitzen von amidosulfosaurem Pseudocumidin auf 160—170° die Reaktion zur Hauptsache beim pseudocumylsulfaminsauren Ammonium stehen:

---

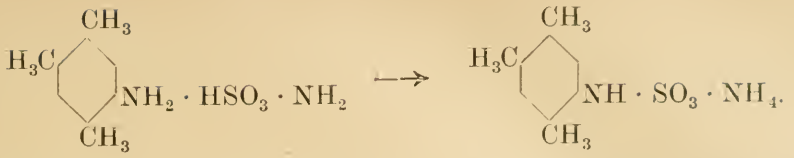
[1]) E. Fischer, B. *48*, 93 (1915).

[2]) Spring, B. *7*, 1162 (1874). — Verhalten gegen PCl_5: Otto und Rössing, B. *24*, 1153 (1891).

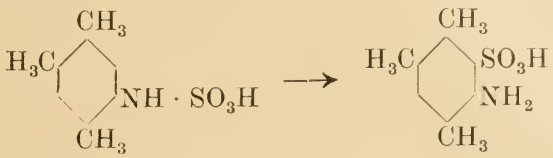
[3]) W. Traube, B. *23*, 1653 (1890).

[4]) A. Seyewetz und Bloch, C. r. *142*, 1052 (1906); C. *1906*, II, 37. — Siehe auch Bl. [4], *1*, 320 (1907).

[5]) E. Bamberger und E. Hindermann, B. *30*, 654 (1897).



Auch beim Erhitzen von Amidosulfosäure mit überschüssigem Pseudocumidin bildet sich nur das Pseudocumidinsalz der Pseudocumylsulfaminsäure. Erhitzen der pseudocumylsulfaminsauren Salze auf höhere Temperatur führt nicht im Sinne der Gleichung

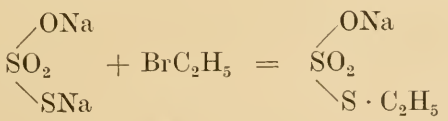


zur Bildung einer Pseudocumidinsulfonsäure, offenbar wegen sterischer Hinderung infolge der Häufung der Substituenten im Benzolkern[1]).

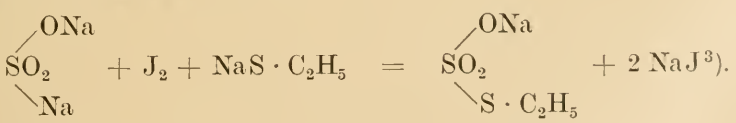
Benzamidosulfonsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot SO_3H$, entsteht in Form ihres Benzidinsalzes bei Einwirkung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Benzamid. Sie ist nur in Lösung oder in Form ihrer Salze darstellbar. Auch andere Säureamide, wie Acetanilid, scheinen solche Sulfonsäuren zu liefern[2]).

3. Thioschwefelsäuren.

Thioschwefelsäuren sind Säuren von der allgemeinen Formel $R \cdot S \cdot SO_3H$. Sie sind nur in Form von Salzen und Estern bekannt. Die Salze entstehen aus *Natriumthiosulfat* und *Halogenalkylen*, z. B. das sog. Buntesche Salz nach



oder durch die oxydative Wirkung von *Jod* auf ein Gemisch von *Natriummercaptid* und *Natriumsulfit*:



Eine befriedigende Ausbeute wird dabei nur erhalten, wenn man die Reaktion zwischen der gesättigten Lösung von Natriumthiosulfat und Bromäthyl durch Schütteln bei 35° vornimmt, die Lösung bei gelinder Wärme eindunstet und den Rückstand mit Alkohol extrahiert[4]), da sonst das alkylthioschwefelsaure Salz leicht in Natriumdithionat und Diäthyldisulfid zerfällt:

---

[1]) C. Paal und M. Hubaleck, B. *50*, 1110 (1917).

[2]) A. Bülmer, A. *333*, 283 (1904).

[3]) H. Bunte, B. *7*, 646 (1874). — Spring, B. *7*, 1162 (1874). — Spring und Legros, B. *15*, 1938 (1882).

[4]) Otto und Rössing, B. *25*, 988 (1892); Otto und Troeger, B. *26*, 996 (1893).

$$2\,SO_2\begin{cases}ONa\\ S\cdot C_2H_5\end{cases} = (SO_2\cdot ONa)_2 + (C_2H_5S)_2.$$

Die alkylthioschwefelsauren Salze verhalten sich ähnlich wie die alkylschwefelsauren Salze, von denen sie sich in der Konstitution nur durch den Ersatz eines Sauerstoffs durch Schwefel unterscheiden

$$R\cdot O\cdot SO_2Na; \qquad R\cdot S\cdot SO_2Na.$$

Beim Ansäuern zerfallen sie daher leicht in Mercaptan und Schwefelsäure.

VIII. Sulfinsäuren.

Sulfinsäuren sind Körper vom Typus $R\cdot SO_2H$. Über ihre *Konstitution* gibt ihre Bildung durch Reduktion von Sulfochloriden Aufschluß. Danach muß das Wasserstoffatom an der gleichen Stelle sitzen wie die Hydroxylgruppe in den Sulfonsäuren:

$$R\cdot S\begin{cases}O\\ O\\ OH\end{cases} \longrightarrow R\cdot S\begin{cases}O\\ O\\ Cl\end{cases} \longrightarrow R\cdot S\begin{cases}O\\ O\\ H\end{cases}.$$

Diese Auffassung wird durch den Übergang sulfinsaurer Salze mit Halogenalkylen in Sulfone gestützt:

$$R\cdot \underset{O\quad O}{S}\cdot Na + BrR' \rightarrow R\cdot \underset{O\quad O}{S}\cdot R' + NaBr.$$

Dagegen zeigt z. B. ihr leichter Übergang mit Thionylchlorid in Sulfinsäurechloride[1]), daß sie auch im Sinne der tautomeren Formel mit vierwertigem Schwefel reagieren können:

$$R\cdot S\begin{cases}O\\ OH\end{cases} \xrightarrow{SOCl_2} R\cdot S\begin{cases}O\\ Cl\end{cases} + HCl + SO_2.$$

Darstellung der Sulfinsäuren.

1. Aus *Zinkalkylen* mit *schwefliger Säure*; z. B. entsteht beim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine ätherische Lösung von Zinkmethyl methylsulfinsaures Zink[2]):

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,SO_2 = (CH_3SO_2)_2Zn.$$

Zur Isolierung der Säure führt man das Zinksalz mit Bariumhydroxyd in das Bariumsalz über und zerlegt dieses mit Schwefelsäure.

2. Aus *Sulfochloriden* mit Zinkstaub oder Natriumamalgam[3]):

$$2\,R\cdot SO_2Cl + 2\,Zn = (R\cdot SO_2)_2Zn + ZnCl_2.$$

Zur **Darstellung von Äthylsulfinsäure** löst man Äthansulfonsäurechlorid in 4 Teilen Alkohol, trägt in die Lösung nach und nach Zinkstaub ein, wäscht mit wenig Wasser und führt durch Kochen mit Soda das Zinksalz in das Natriumsalz über[4]).

---

[1]) Hilditch und Smiles, B. *41*, 4113 (1908). [2]) Hobson, C. *1858*, 553.
[3]) R. Schiller und Otto, B. *9*, 1584 (1876). — Otto und Lüders, B. *13*, 1283 (1880). [4]) Autenrieth, A. *259*, 363 (1890).

Bei der Darstellung von Benzylsulfinsäure auf diesem Wege entsteht stets nebenher Benzylsulfon[1]).

3. Aus *Sulfochloriden* und *Natriummercaptiden* entstehen die Natriumsalze von Sulfinsäuren neben Dialkyldisulfiden[2]):

$$R \cdot SO_2Cl + 2\,R' \cdot SNa \quad = \quad R \cdot SO_2Na + R' \cdot S \cdot S \cdot R' + NaCl.$$

4. Beim Einleiten von trocknem *Schwefeldioxyd* in die ätherischen Lösungen von *Alkyl-* bzw. *Arylmagnesiumhalogeniden* bilden sich die Magnesiumsalze der Sulfinsäuren[3]):

$$2\,R \cdot MgBr + 2\,SO_2 \quad = \quad (R \cdot SO_2)_2Mg + MgBr_2.$$

Die Ausbeuten betragen zwischen 50 und 60% der Theorie, da durch Nebenreaktionen Reduktions- und Umlagerungsprodukte der Sulfinsäuren entstehen.

5. Ebenso geben die *Alkyl-* und *Arylmagnesiumhalogenide* mit *Sulfurylchlorid* Sulfinsäuren[4]). Die Reaktion vollzieht sich wahrscheinlich in zwei Phasen:

$$R \cdot MgBr + SO_2Cl_2 \quad = \quad R \cdot SO_2Cl + MgBrCl;$$

$$R \cdot SO_2Cl + R \cdot MgBr \quad = \quad RCl + R \cdot S\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OMgBr \end{matrix}$$

6. In glatter Reaktion verläuft die Bildung von Sulfinsäuren aus *Diazoniumsalzen* und *schwefliger Säure* bei Gegenwart von Kupferpulver[5]) oder Kupferoxydul[6]):

$$R \cdot N_2 \cdot SO_4H + SO_2 + Cu \quad = \quad R \cdot SO_2H + N_2 + CuSO_4.$$

Kupfer bzw. Kupferoxydul wirken dabei in molekularer Menge.

Darstellung von Benzolsulfinsäure. Eine Lösung von 10 g Anilin in 150 ccm Wasser und 20 g konzentrierter Schwefelsäure wird mit einer solchen von 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert, eine kalte Mischung von 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 ccm Wasser zugefügt und unter Kühlung mit Eis schweflige Säure bis zu 20—25 g Gewichtszunahme eingeleitet. Die klare Lösung wird mit 50—60 g Kupferpulver versetzt. Es wird filtriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt und der Äther bei Zimmertemperatur abgedunstet. Schmp. 83—84°. Ausbeute: 90% der Theorie.

Auch Alkohol kann die reduzierende Wirkung übernehmen, bei dessen Gegenwart es nur geringer Mengen Kupfersulfat bedarf, um bei Gegenwart von viel schwefliger Säure aus Diazoniumsalzen Sulfinsäuren zu erhalten[7]).

o-Nitrosubstituierte Sulfinsäuren lassen sich aus Diazoniumsalzen mit schwefliger Säure und Kupfer nicht darstellen, da statt der Nitrosulfinsäuren Dinitrodiazosulfone gebildet werden[8]). Sie entstehen aber in guter Ausbeute durch Reduktion der entsprechenden Nitrosulfonsäurechloride mit der be-

---

[1]) E. Fromm und Palma, B. *39*, 3308 (1906).

[2]) Otto, B. *24*, 715 (1891).

[3]) Grignard, A. ch. [7], *24*, 457 (1901). — A. Rosenheim und L. Singer, B. *37*, 2152 (1904). — Borsche und Lange, B. *38*, 2766 (1905). — Houben und Doescher, B. *39*, 3503 (1906).

[4]) B. Oddo, Rnd. [5], *14*, I, 169 (1905); C. *1905*, I, 1145.

[5]) Gattermann, B. *32*, 1136 (1899). — D. R. P. 95830.

[6]) D. R. P. 100702.

[7]) Basler chem. Fabrik, D. R. P. 130119.

[8]) Koenigs, B. *10*, 1531 (1877). — Escales, B. *18*, 893 (1885). — Limpricht, B. *20*, 1238 (1887). — Troeger, J. pr. [2], *68*, 297 (1903); *71*, 208 (1905).

rechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure, die entsprechenden *Amidosulfinsäuren* auch durch Reduktion mit Zinkstaub[1]).

7. Aus Körpern, die der Friedel-Craftsschen Reaktion zugänglich sind, lassen sich durch Einwirkung von *Schwefeldioxyd* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Sulfinsäuren erhalten[2]). Gute Ausbeuten werden dabei aber nur erzielt, wenn man die Reaktion durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in Gang bringt und die gebildeten Aluminiumchloridverbindungen zuerst durch Alkalien und erst dann durch Säuren zersetzt[3]). Daß sich dabei analog der Gattermannschen Aldehydsynthese intermediär ein Anlagerungsprodukt von Chlorwasserstoff an Schwefeldioxyd bildet, das dann unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids die Sulfinsäure gibt, entsprechend den Gleichungen

$$SO_2 + HCl = H \cdot SO_2 \cdot Cl;$$

$$C_6H_6 + H \cdot SO_2 \cdot Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5 \cdot SO_2H + HCl$$

ist weniger wahrscheinlich, als daß eine Verbindung des Aluminiumchlorids mit dem Schwefeldioxyd von der Formel $Cl \cdot SO_2 \cdot AlCl_2$ die Rolle eines Zwischengliedes spielt.

$$C_6H_6 + Cl \cdot SO_2 \cdot AlCl_2 = C_6H_5 \cdot SO_2AlCl_2 + HCl.$$

Ein solches Anlagerungsprodukt ist tatsächlich von Adrianowsky[4]) als dickölige, rote, bei -10^0 erstarrende und bei $50-60^0$ dissoziierende Flüssigkeit erhalten worden.

Darstellung von p-Toluolsulfinsäure. In ein Gemisch von 10 g Toluol, 40 g Schwefelkohlenstoff und 15 g Aluminiumchlorid wird bei -10^0 5 Minuten trockner Chlorwasserstoff und 2 Stunden trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach etwa 12 Stunden wird auf Eis gegossen, mit Soda deutlich alkalisch gemacht, erwärmt und zugleich der Schwefelkohlenstoff mit Dampf abgetrieben. Die von Tonerde getrennte alkalische Lösung wird bis auf etwa 150 ccm eingedampft und mit Salzsäure zerlegt. Die ausfallende Sulfinsäure schmilzt bei 84^0. Ausbeute: 16 g = 94% der Theorie.

Phenoläther reagieren mit Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid schon ohne Chlorwaserstoff sehr leicht unter Bildung von Sulfinsäuren. Die Reaktion geht aber leicht weiter bis zu den Sulfoxyden:

$$2\,RO \cdot C_6H_5 + SO_2 = (RO \cdot C_6H_4)_2SO + H_2O$$

und darüber hinaus bis zu den Sulfoniumverbindungen:

$$3\,RO \cdot C_6H_5 + SO_2 + AlCl_3 = (RO \cdot C_6H_4)_3S \cdot Cl + AlCl_2 \cdot OH.$$

8. Aus *Sulfonen* entstehen mit *Natrium* Natriumsalze der Sulfinsäuren, z. B. durch Erhitzen von Diphenylsulfon mit Natrium das benzolsulfinsaure Natrium[5]) neben Diphenyl:

$$2\,(C_6H_5)_2SO_2 + 2\,Na = 2\,C_6H_5 \cdot SO_2Na + C_6H_5 \cdot C_6H_5.$$

9. Aus *arylthiosulfonsauren* Salzen erhält man mit *Arseniten* oder *Cyaniden* sulfinsaure Salze; gleichzeitig wird das Arsenit zu Monosulfoxyarsenat und das Cyanid zu Rhodanat oxydiert[6]):

---

[1]) M. Claaß, A. *380*, 303 (1911).

[2]) Friedel und Crafts, C. r. *86*, 1368 (1878); C. *1878*, 517.

[3]) Knoevenagel und Renner, B. *41*, 3315 (1908). — Knoll u. Co., D. R. P. 171789.

[4]) Adrianowsky, Bl. [2], *31*, 199, 495 (1879); B. *12*, 688, 853 (1879). — Vgl. Band, A. ch. [8], *1*, 32 (1904). [5]) F. Krafft und W. Vorster, B. *26*, 2813 (1893).

[6]) A. Gutmann, B. *41*, 3351 (1908).

$$R \cdot S \cdot SO_2Na + AsO_3Na_3 = R \cdot SO_2Na + SAsO_3Na_3;$$
$$R \cdot S \cdot SO_2Na + KCN = R \cdot SO_2Na + KSCN.$$

Dabei bildet sich als gelbes Zwischenprodukt ein Alkalihydropersulfid NaOSH. Die Reaktion zeigt den Persäurecharakter der Arylthiosulfonsäure, für die demnach die Formel $R \cdot S \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown SOH \end{matrix}$ wahrscheinlich wird.

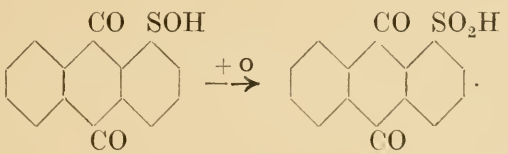
Darstellung von p-Toluolsulfinsäure. Man dampft eine Mischung von 8,5 g p-toluolthiosulfonsaurem Natrium und 5 g Arsenik in etwa 60 g 15%iger Natronlauge auf dem Wasserbade ein. Es scheiden sich bald in großer Menge seidenglänzende Nadeln des p-toluolsulfinsauren Natriums ab. Das Kaliumsalz erhält man beim Zusammengeben einer wäßrigen Lösung von 4,5 g p-toluolthiosulfonsaurem Kalium mit einer solchen von 2,5 g Cyankalium in 10 ccm Wasser und 2 g 20%iger Kalilauge und Eindampfen.

10. *Benzolsulfhydroxamsäure* wird durch Alkali in benzolsulfinsaures und untersalpetrigsaures Salz gespalten[1]):

$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHOH + 4\,KOH = 2\,C_6H_5 \cdot SO_2K + (NOK)_2 + 4\,H_2O.$$

11. *Nitrobenzolsulfochlorid* gibt mit *Natriumsulfit* Nitrobenzolsulfinsäure[2]). Die Bildung von Toluolsulfinsäure auf dem gleichen Wege ist schon von Blomstrand[3]) beobachtet worden.

12. *α-Anthrachinonsulfensäure* gibt durch *Luftoxydation* die entsprechende Sulfinsäure[4]):



Methode 1 ist nur für aliphatische, 2—5 sind für aliphatische und aromatische, 6—12 nur für aromatische Sulfinsäuren verwendet worden.

Aus stark sauren Lösungen lassen sich aromatische Sulfinsäuren mit Eisenchlorid quantitativ als Ferrisalze fällen, ein Verfahren, das zu ihrer Isolierung dienen kann. Diese Ferrisalze sind orangefarbig, an trockner Luft beständig und in Wasser unlöslich. Alkali zersetzt sie in Ferrihydroxyd und eine Lösung des Alkalisulfinats, aus der durch konzentrierte Salzsäure die Sulfinsäure in Freiheit gesetzt wird[5]).

Reaktionen der Sulfinsäuren.

Sulfinsäuren sind wenig beständig. Durch *Oxydationsmittel*, auch Luft, werden sie zu Sulfonsäuren oxydiert; dabei tritt nach Autenrieth bei Benzolsulfinsäure in gelöstem oder feuchtem Zustande die Oxydation leicht ein, während die Säure bei völliger Trockenheit ziemlich beständig ist. *Kochen mit Wasser* führt zu Sulfonsäuren und Disulfoxyden, *Reduktion* zu Mercaptanen. Mit *Schwefel* liefern sie Thiosulfonsäuren. Ihre Salze bilden mit *Halogenalkylen* Sulfone. Durch *schmelzende Alkalien* werden aromatische Sulfinsäuren zu Kohlenwasserstoffen abgebaut:

---

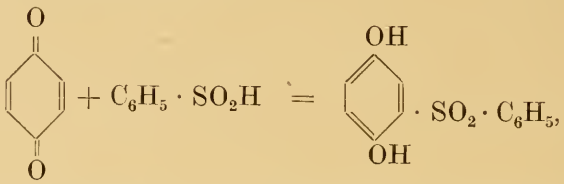
[1]) O. Piloty, B. *29*, 1559 (1896). — E. Divers, ebenda, 2324.
[2]) H. Limpricht, B. *25*, 3477 (1892).
[3]) Blomstrand, B. *3*, 965 (1870). [4]) K. Fries, B. *45*, 2965 (1912).
[5]) J. Thomas, Soc. *95*, 342 (1909); C. *1909*, I. 1649.

$$C_6H_5 \cdot SO_2Na + NaOH = C_6H_6 + Na_2SO_3.$$

An Aldehyde addieren sie sich zu unbeständigen *Oxysulfonen*[1]):

$$CH_3 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot SO_2H = CH_3 \cdot \underset{SO_2 \cdot C_6H_5}{\overset{OH}{CH}}.$$

Infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit wirken sie selbst reduzierend. So reagiert Benzolsulfinsäure mit Chinon unter Bildung von p-Dioxydiphenylsulfon (s. Chinone, S. 622):



und mit Nitrosodimethylanilin entsteht Dibenzoldisulfon-dimethyl-p-phenylendiamin[2]):

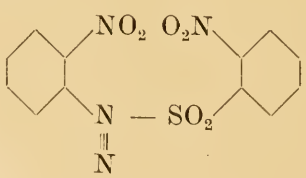
$$C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases} + 2\,C_6H_5 \cdot SO_2H = (SO_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot C_6H_2\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Über die Brauchbarkeit der Reaktion zwischen Chinonen und Sulfinsäuren zum Nachweis unbeständiger Chinone siehe „Sulfone", Darstellung 8.

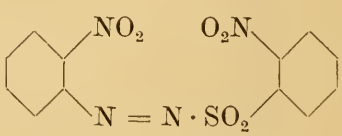
Diazoniumsalze von Sulfinsäuren sind im allgemeinen nicht darstellbar; an ihrer Stelle entstehen zumeist durch Umlagerung die strukturisomeren *Azosulfone*[3]):

$$R \cdot \underset{\underset{SO_2 \cdot R}{|}}{N} \equiv N \rightarrow R \cdot N = N \cdot SO_2 \cdot R.$$

Bei Verstärkung ihres Säurecharakters durch Einführung negativer Reste läßt sich aber die Existenzmöglichkeit solcher Salze erzwingen[4]); z. B. erhält man aus o-Nitrophenyldiazoniumchlorid mit o-Nitrobenzolsulfinsäure das o,o'-Dinitrobenzoldiazoniumsulfinat (I) als beständigen, bei 100° verpuffenden Körper, der völlig von dem isomeren o,o'-Dinitrobenzolazosulfon (II) verschieden ist.



(I);



(II).

---

[1]) E. P. Kohler und M. Reimer, Am. *31*, 163 (1904); C. *1904*, I, 874.

[2]) O. Hinsberg, B. *27*, 3259 (1894). — Über die Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Phenole und aromatische Amine: Ebenda, sowie B. *28*, 1315 (1895); *29*, 2020 (1896); *30*, 2804 (1897); *36*, 107 (1903).

[3]) v. Pechmann, B. *28*, 861 (1895). — Hantzsch, B. *30*, 312 (1897); *31*, 636 (1898).

[4]) M. Claaß, B. *44*, 1415 (1911).

Abkömmlinge der Sulfinsäuren.

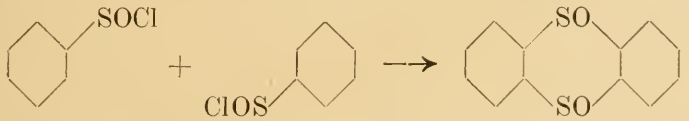
a) *Sulfinsäurechloride*: Chloride aromatischer Sulfinsäuren entstehen durch Einwirkung überschüssigen *Thionylchlorids* auf die trocknen *Sulfinsäuren*[1]):

$$R \cdot SO_2H + SOCl_2 = R \cdot SOCl + HCl + SO_2.$$

Die anfangs energische Reaktion wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Der Überschuß von Thionylchlorid wird zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 50° im Vakuum entfernt. Sehr reaktionsfähige Körper, die an der Luft rauchen.

Auch aus *Sulfinsäuren* und *Phosphorpentachlorid*[2]) bilden sich vermutlich zunächst Sulfinsäurechloride, die durch das entstehende Phosphoroxychlorid zu Sulfochloriden oxydiert werden, desgleichen aus *Sulfinsäuren* und *Phosphortrichlorid*[3]), wobei sich die Bildung der Sulfinsäureanhydride (siehe diese) wahrscheinlich aus den Chloriden mit der freien Säure vollzieht.

Beim Erhitzen der Sulfinsäurechloride für sich auf 100° oder in kochendem Chloroform oder in Gegenwart eines geringen Überschusses an Thionylchlorid entstehen neben anderen Produkten *Diphenylendisulfoxyde*[4]):



Hier mögen auch die *Chlorsulfinester* der Form $Cl \cdot SO(OR)$, [R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 und $(CH_3)_2CH$], erwähnt werden, die Stähler und Schirm[5]) aus den betreffenden Alkoholen mit Thionylchlorid und Rektifizieren im Vakuum erhalten haben. Sie zersetzen sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung in folgender Weise:

$$Cl \cdot SO(OR) + H_2O = HCl + SO_2 + R \cdot OH.$$

Kühlt man dabei mit Eis, so bildet sich sekundär aus entstandenem Alkohol und Chlorsulfinester etwas Dialkylsulfit:

$$Cl \cdot SO(OR) + R \cdot OH = SO_3R_2 + HCl.$$

Destillation unter Atmosphärendruck spaltet folgendermaßen:

$$Cl \cdot SO(OR) = SO_2 + RCl.$$

Benzyl- und Phenylester ließen sich nicht darstellen.

b) *Sulfinsäureanhydride*: Aliphatische Sulfinsäureanhydride sind nicht bekannt. Anhydride aromatischer Sulfinsäuren der Form $R \cdot SO \cdot O \cdot SO \cdot R$ entstehen aus *Sulfinsäuren* mit *Essigsäureanhydrid* bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure[6]).

---

[1]) T. P. Hilditch und S. Smiles, B. *41*, 4113 (1908).

[2]) Otto und Ostrop, A. *141*, 374 (1867).

[3]) Knoevenagel und Polack, B. *41*, 3323 (1908).

[4]) Hilditch, Soc. *97*, 2579 (1910); C. *1911*, I, 642.

[5]) A. Stähler und E. Schirm, B. *44*, 319 (1911). — Über Versuche zur Darstellung der Ester: Gerhard und Chancel, C. r. *35*, 693 (1852); Carius, A. *111*, 94 (1859); Michaelis und Wagner, B. *7*, 1074 (1874); Genther und Röschlau, A. *224*, 223 (1884).

[6]) Knoevenagel und Pollack, a. a. O. — Anscheinend haben schon Otto und Ostrop, A. *145*, 11 (1868), und Otto, B. *20*, 3337 (1888), das Benzolsulfinsäureanhydrid in unreinem Zustande in Händen gehabt. Über ein gemischtes Anhydrid der Benzolsulfinsäure und der salpetrigen Säure: W. Koenigs, B. *11*, 615 (1878).

Darstellung von Benzolsulfinsäureanhydrid. Man übergießt 2,5 g fein gepulverte Benzolsulfinsäure mit 1,5 g Eisessig, fügt unter Eiswasserkühlung 2 g Essigsäureanhydrid und darauf einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, wobei Reaktion unter Wärmeentwicklung eintritt, die man durch Kühlung nur bis zur Auflösung der Sulfinsäure sich steigern läßt. Eiswasser fällt 1,6 g des Benzolsulfinsäureanhydrids, das nach dem Waschen mit Wasser und Äther ein in Soda sehr schwer löslicher Körper vom Schmp. 66—67° ist.

Im Schwefelsäureexsiccator oder eingeschmolzen zerfließt der Körper in 12—18 Stunden zu einer dunklen, allmählich fest werdenden Flüssigkeit; unter den Zersetzungsprodukten läßt sich Benzolthiosulfonsäurephenylester und Benzolsulfonsäure nachweisen. Über Natronkalk tritt die analoge Zersetzung viel langsamer ein.

Versuche, aus den Anhydriden *Sulfinsäureamide* mit Ammoncarbonat, trocknem Ammoniak oder organischen Aminbasen darzustellen, führten nicht zum Ziele. Es resultierten nur sulfinsaures Salz, sulfonsaures Salz und Thiosulfonsäureester.

Sulfinsäureester, $R \cdot SO \cdot OR'$, entstehen aus Alkalisulfinaten und Chlorkohlensäureester[1]):

$$C_6H_5 \cdot SO_2Na + Cl \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot SO \cdot OC_2H_5 + NaCl + CO_2.$$

Mit Jodalkylen bilden die Sulfinate gemischte Sulfone:

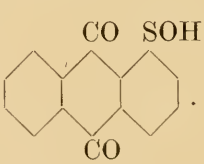
$$R \cdot SO_2Na + JR' = R(SO_2)R' + NaJ.$$

IX. Sulfensäuren und ihre Chloride.

Unter *Sulfensäuren* versteht man Körper vom Typus $R \cdot SOH$, die vielleicht tautomer auch im Sinne der Formel $R \cdot S{<}^{O}_{H}$ reagieren. Von der letzteren Formel scheinen sich die Salze abzuleiten, da man aus den freien Säuren mit Dimethylsulfat eine Methoxyverbindung der Form I, aus den Salzen aber ausschließlich eine Verbindung der Form II erhält.

$$R \cdot S \cdot OCH_3 \text{ (I)}; \qquad R \cdot S{<}^{O}_{CH_3} \text{ (II)}.$$

Bisher ist nur eine freie Sulfensäure bekannt und zwar die *α-Anthrachinonsulfensäure*

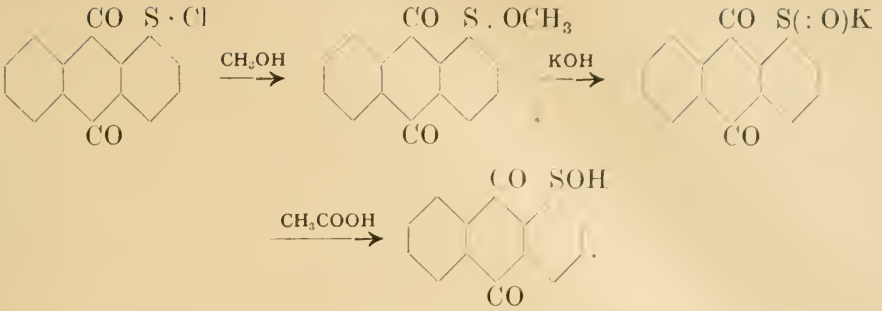


Dieselbe entsteht nach Fries[2]) durch alkalische Verseifung des durch Einwirkung von Methylalkohol auf α-Anthrachinonylschwefelchlorid erhältlichen Methoxyderivats und Ansäuern des entstandenen Alkalisalzes:

---

[1]) R. Otto, B. *26*, 308 (1893). — R. Otto und G. Zuschlag, ebenda 430.

[2]) K. Fries, B. *45*, 2965 (1912); K. Fries und G. Schürmann, B. *52*, 2182 (1919).



Der direkte Ersatz des Chlors durch Hydroxyl gelang nicht.

Die *Salze* der Sulfensäuren sind schwarz mit grünem Oberflächenglanz, die feste Säure ist leuchtend rot. Sie ist eine schwache Säure; die Salze sind stark hydrolysiert. Sie ist leicht oxydabel; in alkalischer Lösung entsteht durch Luftsauerstoff die entsprechende Sulfinsäure, während beim Kochen ihrer Eisessiglösung Bildung der Sulfinsäure nur zu einem Teil und zwar auf Kosten des anderen Teils eintritt, der dabei zum Disulfid reduziert wird. Natriumsulfid reduziert zum Mercaptan. Halogenwasserstoffsäuren bilden die Sulfensäurehalogenide zurück.

Aus 4-Amino-1-anthrachinonylschwefelbromid konnten analog die Alkalisalze der 4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure gewonnen werden. Statt der freien Säure entstand aber beim Ansäuern ein Gemisch von Disulfid und Sulfinsäure (wahrscheinlich auch Sulfoxyd); es vollzog sich also die Spaltung, die bei der nicht substituierten Säure erst beim Kochen in Eisessig eintritt, hier schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Übrigens ist die intermediäre Bildung einer als *Phenylsulfoxylsäure* bezeichneten Sulfensäure der Form $C_6H_5 \cdot SOH$ bei der Selbstzersetzung von Benzolsulfinsäureanhydrid angenommen worden[1]; sie ließ sich aber nicht isolieren, sondern reagierte mit Benzolsulfinsäure weiter unter Bildung von Phenylthiosulfonsäurephenylester:

$$C_6H_5 \cdot SOH + HO_2S \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot S \cdot O_2 \cdot S \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Die den Sulfensäuren entsprechenden *organischen Schwefelchloride*, die man zweckmäßig nach Fries als „Sulfensäurechloride" bezeichnet, sind besser bekannt. Von rein aliphatischen kennt man zwar nur das aus Chlor und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart einer Spur von Jod entstehende *Perchlormethylmercaptan*, $CCl_3 \cdot SCl$[2]), und als aromatisch substituiertes aliphatisches Sulfensäurechlorid ist das *Triphenylmethylschwefelchlorid* zu erwähnen[3]), das aus äquimolekularen Mengen Triphenylthiocarbinol und Sulfurylchlorid entsteht

$$(C_6H_5)_3C \cdot SH + SO_2Cl_2 = (C_6H_5)_3C \cdot SCl + SO_2 + HCl,$$

während sich bei Anwendung von 2 Mol. des Carbinols auf 1 Mol. Sulfurylchlorid Triphenylmethyldisulfid bildet. Die Beweglichkeit des Chlors in diesem Chlorid scheint geringer zu sein, als in den rein aromatischen Sulfensäurechloriden.

Letztere sind durch ausführliche Arbeiten von Zincke[4]) bekannt

---

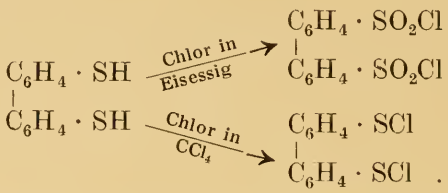
[1]) Knoevenagel und Pollack, B. *41*, 3326 (1908).

[2]) Rathke, A. *167*, 195 (1873). — Klason, B. *20*, 2376 (1887). — D. R. P. 83124; B. *28*, Ref. 942 (1895).

[3]) D. Vorländer und E. Mittag, B. *52*, 413 (1919).

[4]) Th. Zincke und A. Dahm, B. *45*, 3457 (1912). — Zincke und Farr, A. *391*, 55 (1912). — Zincke, A. *400*, 1 (1913). — Zincke und Röse, A. *406*, 103 (1914). — Zincke und Baeumer, A. *416*, 86 (1918).

geworden. Man erhält sie durch Einwirkung von *Chlor* auf aromatische *Mercaptane* bzw. deren *Disulfide* sowie beim Chlorieren von *Benzylarylsulfiden* der Form $Ar \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wobei sich die Benzylgruppe als Benzalchlorid abspaltet. Dabei spielt bei der Einwirkung von Chlor auf die Mercaptane zuweilen das Lösungsmittel eine für den Verlauf der Reaktion ausschlaggebende Rolle; z. B. bildet sich aus p,p′-Diphenyldimercaptan in *Eisessig* das entsprechende Sulfochlorid, in *Tetrachlorkohlenstoff* aber das Diphenyldischwefelchlorid:



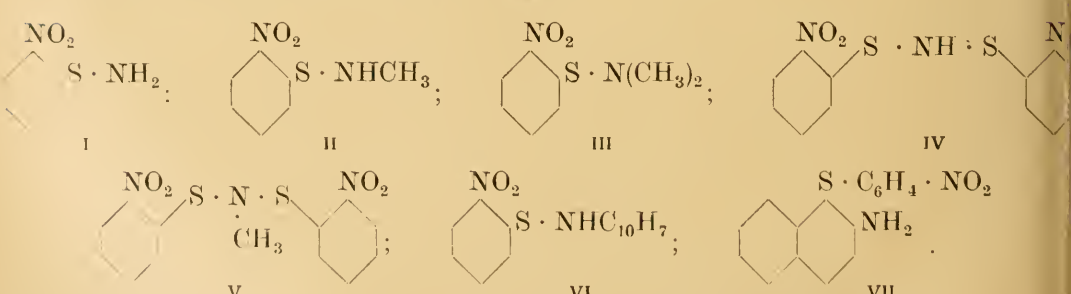
Analog verhält sich der entsprechende Methyläther, indem sich in *Eisessig* wieder das Sulfochlorid, in *Chloroform* aber ein perchlorierter Äther der Form $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot S \cdot CCl_3 \\ | \\ C_6H_4 \cdot S \cdot CCl_3 \end{matrix}$ bildet.

Ein ähnliches Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt das Dithioresorcin.

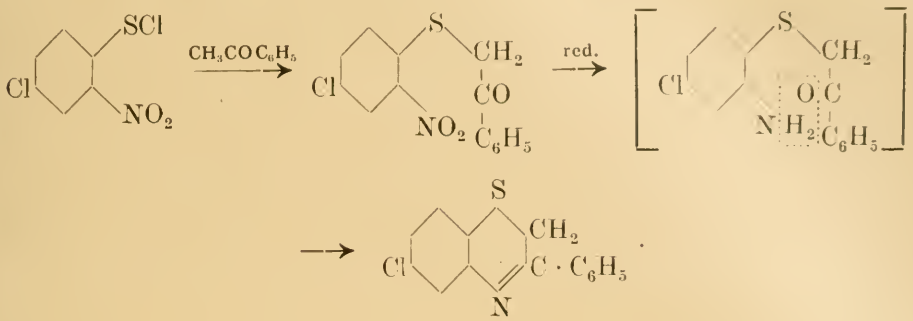
Darstellung des p,p′-Diphenyldischwefelchlorids. Man übergießt 1 g p,p′-Diphenyldimercaptan mit 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leitet langsam trocknes Chlor ein. Wenn sich das Mercaptan mit roter Farbe gelöst hat, wird die Lösung nach eventuellem Filtrieren 3—4 Stunden in eine gute Kältemischung gestellt. Das Schwefelchlorid scheidet sich aus, wird mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Rotgelbe Krystalle vom Schmp. 114—115°.

Arylschwefelbromide werden analog durch Bromieren von Disulfiden erhalten.

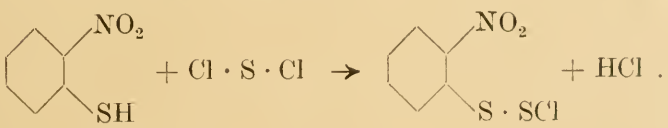
Die Sulfensäurechloride reagieren einerseits wie Säurechloride, andererseits wie Diazoniumchloride. Z. B. verhält sich das o-Nitrophenylschwefelchlorid gegen Ammoniak, Methyl- und Dimethylamin als Säurechlorid, indem es damit Verbindungen der Form I—III bildet. Zwei Moleküle der Form I bzw. II spalten übrigens leicht Ammoniak bzw. Methylamin ab und gehen in die Verbindungen IV und V über. Das Verhalten gegen Anilin ist analog, dagegen reagiert α- (und auch β-) Naphthylamin je nach den Bedingungen verschieden. In Äther entsteht der den obigen Verbindungen analoge Körper VI, während in Eisessig das Chlorid wie ein Diazoniumchlorid unter Bildung des Körpers VII reagiert.



p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid reagiert leicht mit Ketonen, z. B. Acetophenon, unter Bildung eines Ketosulfides, das bei der Reduktion seiner Nitrogruppe mit Zinnchlorür unter intermediärer Bildung des entsprechenden Amidoderivates und darauffolgender Abspaltung von Wasser Ringschluß zu einem Benzo-p-thiazinderivat erleidet:



Einen Körper vom Typus $R \cdot S_2Cl$ haben Lecher und Simon[1]) durch Einwirkung von *o-Nitrophenylmercaptan* auf *Schwefeldichlorid* dargestellt:



Dieses o-Nitrophenyldithiochlorid ist formal analog den Diazoniumchloriden, und Lecher[2]) hat daher untersucht, ob eine Wesensgleichheit der beiden Verbindungen besteht. Das ist indessen nicht der Fall; das Dithiochlorid ist kein Salz, also auch nicht etwa ein „Dithioniumchlorid" der Formel $[R \cdot S : S]^+ \cdot Cl^-$, und zeigt auch in seinen Spaltungsreaktionen keine Analogie mit den Diazoniumchloriden.

Lecher[3]) hat auch ein Verfahren zur Darstellung von *Alkylschwefelrhodaniden* in der Einwirkung von freiem *Rhodan* auf *Mercaptane* gefunden:

$$R \cdot SH + (SCN)_2 = R \cdot S \cdot SCN + HSCN.$$

Unverbrauchtes Rhodan und gebildeter Rhodanwasserstoff können mit Eiswasser entfernt werden, da die Alkylschwefelrhodanide gegen Wasser relativ beständig sind. Hier gelang auch die Darstellung nicht substituierter Verbindungen, des Phenyl- und Naphthylschwefelrhodanids, und sogar eines *aliphatischen* Derivates, des Äthylschwefelrhodanids, da hier Komplikationen, wie bei der Darstellung der Chloride, nicht eintreten. Die Beständigkeit nimmt von der Äthyl- über die Phenyl- zur β-Naphthylverbindung zu. Das Äthylschwefelrhodanid, eine Flüssigkeit, hält sich etwa $^1/_2$ Stunde, das Phenylderivat, auch flüssig, ist ebenfalls sehr veränderlich, während das krystallisierte β-Naphthylderivat sich einige Wochen unverändert hält.

---

[1]) H. Lecher und Simon, B. *54*, 2249 (1921).
[2]) H. Lecher, B. *55*, 2423 (1922).
[3]) Lecher und Simon, B. *54*, 632 (1921); Lecher und Wittwer, B. *55*, 1474 (1922).

X. Thio- und Dithiosäuren.

Durch Ersatz von einem bzw. zwei Sauerstoffatomen in der Carboxylgruppe von Carbonsäuren gelangt man zu den Thio- bzw. Dithiosäuren. Für die ersteren sind zwei isomere Formeln denkbar, die man als *Thiol*säuren (I) bzw. *Thion*säuren (II) unterscheidet:

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown SH \end{matrix} \text{ (I)}; \qquad R \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup S \\ \diagdown OH \end{matrix} \text{ (II)}.$$

Derivate der Säuren sind von beiden Formeln bekannt. Für die freien Säuren und deren Salze läßt sich aus den Synthesen nicht mit Sicherheit auf die eine oder die andere Formel schließen, doch machen es optische Untersuchungen von Hantzsch und Scharf[1]) sehr wahrscheinlich, daß in ihnen bzw. in ihren Lösungen Gleichgewichte beider Formen vorliegen, daß also die freien Säuren und die Salze tautomere Verbindungen sind. Die Dithiosäuren der Form $R \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup S \\ \diagdown SH \end{matrix}$ werden auch als Thionthiolsäuren oder nach Houben[2]) als *Carbithiosäuren* (zusammengezogen aus Carbobithiosäuren) bezeichnet.

Thiosäuren.

Thiosäuren sind zuerst durch Erhitzen der entsprechenden *Sauerstoffsäuren* mit *Phosphorpentasulfid* erhalten worden[3]). Indessen gelingt die Darstellung der Thioameisensäure auf diesem Wege nicht, wohl aber mit dem durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phosphorpentasulfids und Natriumsulfids erhältlichen *metathiophosphorsauren Natrium* der Formel $NaPS_3$ schon in der Kälte, allerdings nur als Gemisch mit 35% der gewünschten Säure[4]).

Bessere Resultate liefert die Verseifung von Phenylformiat mit Natriumsulfhydrat in absolut alkoholischer Lösung. Aus dem dabei erhaltenen Natriumsalz bekommt man die freie Thioameisensäure durch Ansäuern mit überschüssiger Ameisensäure. Es lassen sich aber nur die *Phenyl*ester von Carbonsäuren in dieser Weise verseifen. *Alkyl*ester werden durch Natriumsulfhydrat in absolutem Alkohol bei 180° in das Natriumsalz der entsprechenden Sauerstoffsäure und in das dem betreffenden Alkohol entsprechende Mercaptan gespalten:

$$R \cdot COOR' + NaSH = R \cdot COONa + R' \cdot SH.$$

Amide und Thioamide werden bei 200° durch Natriumsulfhydrat nicht verseift. Es entstehen dabei unter Schwefelwasserstoffentwicklung Natriumsalze der Amide[5]).

Die Einwirkung von *Kohlenoxysulfid* auf *Organomagnesiumverbindungen* führt im wesentlichen zu Thiosäuren (neben Carbinolen $R_3C \cdot OH$)[6]):

---

[1]) Hantzsch und Scharf, B. *46*, 3570 (1913).
[2]) J. Houben, B. *39*, 3223 (1906).
[3]) Kekulé, A. *90*, 309 (1854).
[4]) V. Auger, C. r. *139*, 798 (1904); C. *1905*, I, 19.
[5]) V. Auger und Billy, C. r. *136*, 555 (1903); C. *1903*, I, 816.
[6]) F. Weigert, B. *36*, 1007 (1903).

$$R \cdot MgBr + COS = R \cdot CO \cdot S \cdot MgBr;$$
$$R \cdot CO \cdot S \cdot MgBr + H_2O = R \cdot COSH + Mg(OH)Br.$$

Die Ausbeute schwankt; sie beträgt oft bis zu 70%.

Ester der Thiosäuren erhält man allgemein aus *Chlorsulfokohlensäureestern* mit *Organomagnesiumverbindungen*[1]):

$$Cl \cdot CS \cdot OR' + XMgR = R \cdot CS \cdot OR' + MgXCl.$$

Die Ausbeuten sind allerdings nur mittelmäßig.

Die Chlorsulfokohlensäureester gewinnt man ihrerseits, indem man unter Wasserkühlung 2 Mol. des Alkohols in 1 Mol. reinen Thiophosgens einträgt, dann, wenn die Flüssigkeit orangegelb und gelb geworden ist, 24 Stunden bei 15° stehen läßt, unter Abkühlen das gleiche Volumen Äther und Wasser zufügt, die ätherische Schicht mit Wasser wäscht, mit Chlorcalcium trocknet und den Ätherabdampfrückstand sorgfältig im Kohlendioxydstrom rektifiziert[2]).

Auch durch Umsatz von *Natriummercaptiden* mit *Phenylestern aromatischer Carbonsäuren* entstehen Ester der Thiosäuren[3]):

$$R \cdot COOC_6H_5 + NaS \cdot C_2H_5 = R \cdot CO \cdot SC_2H_5 + C_6H_5ONa.$$

Zuweilen genügt schon einfaches Zusammenreiben der Komponenten.

Ferner zersetzt sich das Chlorhydrat des Isophthaliminothioäthyläthers mit Wasser analog den Chlorhydraten der gewöhnlichen Iminoäther in Chlorammonium und Isophthalsäurethioäthylester[4]):

$$C_6H_4\left(C\begin{matrix}NH \cdot HCl \\ S \cdot C_2H_5\end{matrix}\right)_2 + 2\,H_2O = C_6H_4(COSC_2H_5)_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Analog zerfällt das Chlorhydrat des Trichloracetiminothiomethylesters, allerdings unter gleichzeitiger Bildung von etwas freiem Iminothioäther, so daß hier der Zerfall in folgenden zwei Richtungen verläuft:

$$CCl_3 \cdot C\begin{matrix}NH \cdot HCl \\ S \cdot CH_3\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{cases} CCl_3 \cdot C\begin{matrix}NH \\ S \cdot CH_3\end{matrix} + HCl \\ CCl_3 \cdot C\begin{matrix}O \\ S \cdot CH_3\end{matrix} + NH_4Cl. \end{cases}$$

Daß nicht etwa der freie Iminothioäther die primäre Stufe ist, über die der Thiosäureester entsteht, geht daraus hervor, daß dieser, mit Pottaschelösung in Freiheit gesetzt, gegen Wasser beständig ist, wie er auch sonst sich z. B. gegenüber dem leicht zersetzlichen freien Isophthaliminothioäther durch seine Beständigkeit (er ist im Hochvakuum destillierbar) auszeichnet. Es macht sich hier[5]) der Einfluß der drei negativen Chloratome in ähnlicher Weise bemerkbar wie bei der Bildung des gewöhnlichen Trichloracetiminomethyläthers aus Methylalkohol und Trichloracetonitril, die im Gegensatz zu der anderer Iminoäther bei Gegenwart bestimmter Katalysatoren ohne Chlorwasserstoff vor sich geht[6]).

[1]) M. Delépine, C. r. *153*, 279 (1911); C. *1911*, II, 1213.
[2]) M. Delépine, Bl. [4], *9*, 901, 904 (1911); C. *1911*, II, 1584.
[3]) R. Seifert, J. pr. [2], *31*, 462 (1885).
[4]) Pinner, Die Imidoäther. Berlin 1892. S. 80.
[5]) W. Steinkopf und S. Müller, Dipl. Arb. des Letzteren. Dresden. 1953.
[6]) W. Steinkopf, B. *40*, 1643 (1907). — W. Steinkopf und R. Semmig, B. *53*, 1149 (1920).

Schließlich erhält man Ester von Thiosäuren durch Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf *Iminoäther*, und zwar sowohl auf aliphatische wie auf aromatische:

$$R \cdot C(:NH) \cdot OR' + H_2S = R \cdot CS \cdot OR' + NH_3.$$

Bei längerer Einwirkung werden allerdings die Ester in die Amide übergeführt[1]):

$$R \cdot CS \cdot OR' + NH_3 = R \cdot CS \cdot NH_2 + R' \cdot OH.$$

Die Darstellung von *Estern* der Thioameisensäure ist durch Einwirkung von Mercaptanen auf Ameisensäure versucht worden[2]). Indessen trat die nach der Gleichung

$$R \cdot SH + H \cdot COOH = R \cdot S \cdot CHO + H_2O \cdot$$

erwartete Reaktion nicht ein, sondern in einer zweiten Reaktionsphase fand Mercaptalisierung der Aldehydgruppe unter Bildung von Orthotrithioameisensäureestern statt:

$$R \cdot SCHO + 2\,R \cdot SH = R \cdot S \cdot CH(SR)_2 + H_2O,$$

ein Verfahren, das einfacher ist, als die sonst zur Darstellung dieser Ester angewandten[3]). Zuweilen, z. B. beim Methylmercaptan, vollzieht sich die Reaktion schon in der Kälte.

Anilide von Thiosäuren entstehen bei der Einwirkung von *Phenylsenföl* auf *Benzolkohlenwasserstoffe* oder *Phenoläther* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Dabei ist intermediär Addition von Chlorwasserstoff an das Senföl unter Bildung des Chlorids der Thiocarbaminsäure anzunehmen.

$$C_6H_5 \cdot N:C:S + HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CSCl;$$
$$C_6H_6 + C_6H_5 \cdot NH \cdot CSCl = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Die Ausbeuten sind, außer beim Benzol selbst, gut[4]).

Das *Chlorid* der Thiobenzoesäure ist von Staudinger und Siegwart[5]) dargestellt worden. Die Reaktion zwischen Thiolbenzoesäureester und Phosphorpentachlorid verläuft allerdings nicht im erwünschten Sinne nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot SC_2H_5 \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot SC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CSCl + C_2H_5Cl,$$

sondern folgendermaßen:

$$2\,C_6H_5CO \cdot SC_2H_5 + PCl_5 = 2\,C_6H_5COCl + (C_6H_5)_2S_2 + PCl_3.$$

Indessen gelingt die Darstellung des Thiobenzoylchlorids durch Einwirkung von *Thionylchlorid* auf *Phenylcarbithiosäure*, allerdings nicht nach der naheliegenden Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CS \cdot SK + SOCl_2 = C_6H_5 \cdot CSCl + S:S:O + HCl,$$

sondern unter Bildung einer Reihe von Zwischenprodukten, durch deren Zersetzung in der Wärme das tief rotviolette, unangenehm riechende und nur unter Kohlendioxyd längere Zeit haltbare Chlorid gebildet wird.

---

[1]) M. Matsui, Mem. Coll. Eng. Kyoto, *1*, 285 (1908); C. *1909*, II, 423.

[2]) J. Houben und M. L. Schultze, B. *44*, 3235 (1912).

[3]) S. Gabriel, B. *10*, 186 (1877). — Claesson, J. pr. [2], *15*, 176 (1877). — B. Holmberg, B. *40*, 1740 (1907).

[4]) Gattermann, J. pr. [2], *59*, 572 (1899).

[5]) Staudinger und Siegwart, H. c. A. *3*, 824 (1921).

Sulfanhydride der Thiolsäuren sind die Diacylsulfide der Form $\begin{matrix} R \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!S$, die aus den Anhydriden der Sauerstoffsäuren mit Schwefelphosphor oder durch Umsatz der Bleisalze der Thiosäuren mit Säurechloriden entstehen[1]):

$$2\,CH_3 \cdot COCl + (CH_3 \cdot CO \cdot S)_2Pb = PbCl_2 + 2\,(CH_3 \cdot CO)_2S.$$

Sie werden durch Wasser nur langsam in 1 Mol. Thiosäure und 1 Mol. Sauerstoffsäure zerlegt.

Carbithiosäuren.

Carbithiosäuren enthalten die Gruppe $-C\begin{matrix} =S \\ SH \end{matrix}$, die man nach Houben als „Carbithionylgruppe" bezeichnet. Lange Zeit waren nur wenige aromatische Vertreter dieser Körperklasse und diese meist nur in unreinem Zustande bekannt; erst durch die umfassenden Arbeiten von Houben und seinen Mitarbeitern sind wir über die Eigenschaften der Carbithiosäuren im allgemeinen und der aliphatischen im besonderen unterrichtet worden.

Phenylcarbithiosäure ist in geringer Menge aus *Benzoylchlorid* und *Bleisulfid*[2]), ferner aus *Benzaldehyd* und *Kaliumsulfhydrat*, wobei wohl beigemengtes Schwefelkalium die Ursache ihrer Bildung war, erhalten worden[3]). Verschiedene Vertreter wurden auch durch Einwirkung von *Kaliumxanthogenat* und Alkohol auf *Phenole*, z. B. o-Oxychinolin oder Resorcin gewonnen[4]).

Nach Houben[5]) entstehen Carbithiosäuren ganz allgemein durch Reaktion zwischen *Schwefelkohlenstoff* und *Magnesiumhalogenalkylen* oder *-arylen*:

$$R \cdot MgHlg + CS_2 \longrightarrow R \cdot CS \cdot SMgHlg \xrightarrow{H_2O} R \cdot CS \cdot SH.$$

Die Methode läßt sich sowohl für aliphatische wie für aromatische Carbithiosäuren anwenden, nur zur Darstellung des Anfangsgliedes der Reihe, der Hydrocarbithiosäure oder Dithioameisensäure ist sie nicht brauchbar.

Darstellung von Methylcarbithiosäure. Zu einer Methylmagnesiumjodidlösung aus 8,6 g Magnesium, 50 g Jodmethyl und 150 ccm Äther läßt man 31,7 g Schwefelkohlenstoff langsam zutropfen. Kommt die bald unter Sieden eintretende Reaktion zum Stillstand, so hebt man den Kolben für kurze Zeit aus dem Kältegemisch. Man läßt 24 Stunden in schmelzendem Eise stehen, kühlt dann wieder mit Eis-Kochsalz und versetzt erst mit Eis, dann mit eisgekühlter Salzsäure, wobei Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Die Ätherschicht wird abgehoben, die wäßrige noch mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge werden mit Soda extrahiert, die Sodalösung zur Entfernung mercaptanartiger Verunreinigungen 5—6mal ausgeäthert, mit eiskalter Salzsäure angesäuert, in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wird im Vakuum in Kohlendioxyd-Atmosphäre mehrfach rektifiziert. Ausbeute: 5,8 g Säure vom Sdp. 37° bei 15 mm.

---

[1]) Davies, B. *24*, 3549, 4251 (1891). — Tarugi, G. *27*, I, 322; II, 157 (1897).

[2]) Engelhard, Latschinoff und Malyscheff, Z. *1868*, 353, 455.

[3]) Fleischer, A. *140*, 241 (1866). — Klinger, B. *15*, 862 (1882).

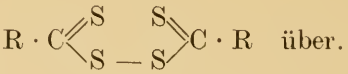
[4]) E. Lippmann und F. Fleißner, M. *9*, 296 (1888). — C. Reichel, Progr. d. 1. Deutsch. Staatsoberrealschule Prag, 1883.

[5]) J. Houben und Kesselkaul, B. *35*, 3696 (1902). — Houben, B. *39*, 3221 (1906). — Houben und Pohl, B. *40*, 1303, 1725 (1907). — Houben und Doescher, B. *39*, 3503 (1906).

Eine andere Darstellungsmethode haben J. Bloch und Mitarbeiter[1]) angegeben; sie beruht auf der Einwirkung von *Wasserstoffpersulfid* auf *Aldehyde* bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorwasserstoff. Dabei bilden sich zunächst amorphe oder glasig erstarrende Harze, die mit alkoholischem Kali die Carbithiosäuren geben. Dargestellt wurden auf diese Weise die Phenyl-, o-Oxyphenyl- und p-Methoxyphenylcarbithiosäure.

Nitrodithioessigsäure, $CH_2(NO_2) \cdot CS \cdot SH$, ist in Form ihres Kaliumsalzes aus Nitromethan, Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali gewonnen worden[2]). Beim Ansäuern des Salzes trat Zersetzung ein; die freie Säure war, im Gegensatz zur nicht geschwefelten Nitroessigsäure[3]), nicht zu isolieren.

Die Carbithiosäuren sind lebhaft gelb, rot oder violett gefärbte Öle oder feste Körper. Die aliphatischen Glieder bis zur Isoamylcarbithiosäure (weitere sind noch unbekannt) lassen sich unzersetzt im Vakuum destillieren. Sie besitzen einen unerträglichen Geruch. Sie sind sehr unbeständig und gehen durch Oxydation, oft schon durch Luftsauerstoff, in *Thioacyldisulfide* der Form



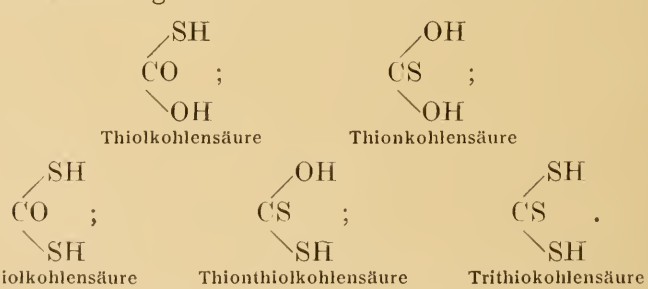
über.

Sie sind stärker sauer als die entsprechenden Sauerstoffsäuren und bilden charakteristische Schwermetallsalze, die sich z. T. in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Aceton ausgezeichnet lösen.

Alkylsulfate liefern die *Ester* der Carbithiosäuren als rotgelbe Öle[4]) von erträglichem, charakteristischem Geruch.

Kohlensäurederivate.

Von der Kohlensäure leiten sich sowohl Mono-, wie Di- und Trithioderivate ab und zwar die folgenden:



Sie alle sind nur in Form von Salzen oder Estern, aber nicht in freier Form bekannt mit Ausnahme der Trithiokohlensäure, die isolierbar und einigermaßen beständig ist.

Neutrale Salze der *Thiolkohlensäure* entstehen aus *Chlorkohlensäureestern* und *Mercaptiden:*

---

[1]) J. Bloch, F. Höhn und G. Bugge, J. pr. [2], *82*, 473 (1910). — F. Höhn und J. Bloch, ebenda, 486. — D. R. P. 214888.

[2]) E. Freund, B. *52*, 542 (1919).

[3]) W. Steinkopf, B. *42*, 3925 (1909).

[4]) J. Bloch u. Mit. l. c. J. Houben u. K. M. L. Schultze, B. *43*, 2481 (1910).

$$R \cdot O \cdot COCl + NaS \cdot R = R \cdot O \cdot CO \cdot SR + NaCl.$$

Die *sauren Ester* bilden sich in Form ihrer Salze beim Einleiten von *Kohlenoxysulfid* in *Alkoholatlösungen*[1]):

$$COS + C_2H_5OK = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot SK.$$

Die freien Säuren zersetzen sich sofort im rückwärtigen Sinne:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot SH = COS + C_2H_5OH.$$

Der Diäthylester der *Thionkohlensäure* entsteht aus *Natriumalkoholat* und *Chlormethanthionsäureester*[2]), der seinerseits aus Thiophosgen und Alkohol erhalten wird:

$$CSCl_2 + C_2H_5 \cdot OH = Cl \cdot CS \cdot OC_2H_5 + HCl;$$
$$Cl \cdot CS \cdot OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = CS(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Neutrale Ester der *Dithiolkohlensäure* bilden sich durch Einwirkung von *Phosgen* auf *Natriummercaptide*[3]):

$$COCl_2 + 2\,NaS \cdot R = CO(SR)_2 + 2\,NaCl.$$

Die *Thionthiolkohlensäure*, $HO \cdot CS \cdot SH$, kann als eine hydroxylierte Hydrocarbithiosäure aufgefaßt werden. Sowohl ihre neutralen Ester der Form $RO \cdot CS \cdot SR$ wie die sauren Ester der Form $RO \cdot CS \cdot SH$ sind bekannt. Letztere werden als *Xanthogensäuren* bezeichnet. Sie entstehen sehr leicht in Form ihrer Alkalisalze, wenn eine konzentrierte Lösung von *Alkali* in absolutem *Alkohol* mit *Schwefelkohlenstoff* versetzt wird:

$$C_2H_5 \cdot ONa + CS_2 = C_2H_5O \cdot CS \cdot SNa.$$

Die Lösungen der Salze geben mit Cuprisalzen einen gelben Niederschlag von Cuprixanthogenat; dabei tritt gleichzeitig Oxydation zu dem betreffenden Disulfid, dem Dixanthogen, ein:

$$2\,CuSO_4 + 4\,C_2H_5O \cdot CS \cdot SK = 2\,C_2H_5O \cdot CS \cdot SCu + (C_2H_5O \cdot CS \cdot S)_2 + 2\,K_2SO_4.$$

Die freie Äthylxanthogensäure ist ein Öl, das nach kurzer Zeit spontan in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt, aber bei völliger Trockenheit in Berührung mit Phosphorpentoxyd oder in Xylollösung längere Zeit haltbar ist, während es sich in alkoholischer Lösung sehr rasch zersetzt.

Mit Halogenalkylen bilden die Alkalixanthogenate die neutralen *Thionthiolkohlensäureester*[4]):

$$C_2H_5O \cdot CS \cdot SK + BrC_2H_5 = C_2H_5O \cdot CS \cdot SC_2H_5 + KBr.$$

Mit Halogensäuren oder deren Estern setzen sie sich zu *Xanthogenatsäuren* um:

$$C_2H_5O \cdot CS \cdot SK + Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5.$$

Analog reagiert Brommalonsäure, während Brommalonsäureester unter Bildung freien Schwefels den sog. *Thiocarbonylmalonester* der Formel

---

[1]) Bender, A. *148*, 137 (1868). — Siehe auch Debus, A. *75*, 130, 137 (1850); Holmberg, J. pr. (2) *73*, 241 (1906); Klason, B. *20*, 2381 (1887).

[3]) Salomon, J. pr. (2) *6*, 441 (1872); Debus, a. a. O.

[2]) Salomon, J. pr. (2) *6* 444 (1872); siehe auch Schmitt und Glutz, B *1*, 166 (1868); Seifert, J. pr. (2) *31*, 464 (1885); Delépine, Bl. (3) *29*, 56, 59 (1903).

[4]) Salomon, a. a. O. — Debus, a. a. O.

$$(C_2H_5OOC)_2 : C - C : (COOC_2H_5)_2$$
$$S : C - C : S$$

liefert [1]).

Thionylchlorid gibt mit Alkalixanthogenaten *Xanthogenschwefligsäureanhydride* [2]):

$$2\,C_2H_5O \cdot CS \cdot SK + SOCl_2 = (C_2H_5O \cdot CS \cdot S)_2SO + 2\,KCl,$$

d. h. es bleibt die Reaktion, die mit Salzen von Fettsäuren in zwei Phasen zu Säurechloriden führt,

$$2\,CH_3 \cdot COONa + SOCl_2 = (CH_3 \cdot CO)_2SO + 2\,NaCl;$$
$$(CH_3 \cdot CO)_2SO + SOCl_2 = 2\,CH_3 \cdot COCl + 2\,SO_2$$

bei der ersten Phase stehen. Diese gemischten Anhydride sind goldgelbe Flüssigkeiten, die sich nicht ohne Zersetzung destillieren lassen. Analog wirken andere Säurechloride; so entsteht mit Phosphoroxychlorid das *Äthylxanthogenphosphorsäureanhydrid* (I) und mit Acetylchlorid das *Äthylxanthogenessiganhydrid* (II):

$$(C_2H_5O \cdot CS \cdot S)_3PO \text{ (I)}; \qquad C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot COCH_3 \text{ (II)}.$$

---

[1]) Biilmann und Madsen. A. *402*, 331 (1914).
[2]) M. M. Richter, B. *49*, 1026 (1916).

Polymerisation und Depolymerisation

bearbeitet von

Hans Meerwein in Königsberg.

Mit 2 Abbildungen.

A. Allgemeiner Teil.

1. Einleitung.

Als Polymerisation bezeichnet man die Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle einer Verbindung zu einem Produkt von gleicher prozentischer Zusammensetzung, aber einem Vielfachen ihres Molekulargewichts.

Der Vorgang der Polymerisation beruht auf einer Absättigung freier Valenzen bez. Valenzreste. Neigung zur Polymerisation zeigen daher nur ungesättigte Verbindungen. Den ungesättigten Verbindungen ähnlich verhalten sich Substanzen mit instabilem Ringsystem, z. B. die Äthylenoxyde[1]), β-Lactone[2]) und Malonsäureanhydride[3]).

Die große Mehrzahl der Polymerisationsprozesse ist umkehrbar, indem beim Erhitzen des Polymoleküls, eventuell in Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen, die monomeren Verbindungen mehr oder weniger vollständig zurückgebildet werden. Man bezeichnet diesen Vorgang als Depolymerisation. Immerhin gibt es zahlreiche, nicht umkehrbare, typische Polymerisationsprozesse, so die Polymerisation der Acrylsäureester, Itaconsäureester, der Halogencyane, Cyansäureester u. a. m.

Das allgemeine Interesse an den Polymerisationsvorgängen ist in den letzten Jahren im Anschluß an die Arbeiten über die künstliche Darstellung des Kautschuks und die Gewinnung von Kunstharzen erheblich gewachsen. Dies mag eine etwas ausführlichere Behandlung dieses Gegenstandes, den

---

[1]) Roithner, M. *15*, 679 (1894); Paternò und Oliveri, G. *24*, I, 306; Paternò, G. *24*, II, 541 (1894).

[2]) Vgl. das Polylglykolid, die Salicylide: s. ferner Staudinger, über die Autoxydation des Diphenylketens in der Monographie „Die Ketene", Stuttgart 1912, S. 51f.

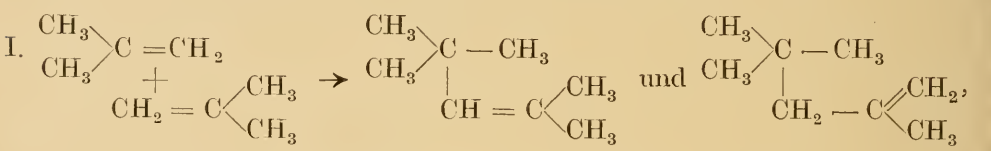
[3]) Einhorn, A. *359*, 150 (1908); Staudinger und Ott, B. *41*, 2210 (1908).

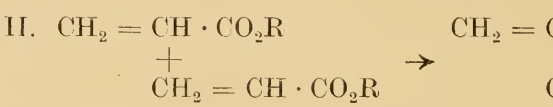
man ja sonst nicht eigentlich zu den „Arbeitsmethoden" zählen kann, gerechtfertigt erscheinen lassen.

Polymerisationserscheinungen finden sich bei fast allen Verbindungsklassen, sofern sie nur eine ungesättigte Gruppe enthalten, so bei Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Estern, Lactonen, Nitrilen, Isonitrilen und vielen anderen. Als Kuriosum sei die leichte Polymerisationsfähigkeit eines Salzes, des acrylsauren Calciums, erwähnt[1]).

Der Verlauf der Polymerisationsprozesse bei den verschiedenen Verbindungen ist sehr mannigfaltig. Immerhin lassen sich folgende fünf Haupttypen unterscheiden:

1. Bildung von Verbindungen mit offener Kette unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms. Beispiele hierfür sind die Polymerisation des Isobutylens zum Diisobutylen (I), des Acrylsäureesters zum Methylenglutarsäureester (II):





ferner die Polymerisation der Nitrile, die Aldolbildung, die Benzoinkondensation, die Bildung von Säureestern aus Aldehyden (Cannizzarosche Reaktion) u. a. m.

Ein großer Teil dieser Vorgänge wird im allgemeinen zu den Kondensationsprozessen gerechnet. Man kann daher mit Staudinger[2]) diese Reaktionen auch als unechte Polymerisationsvorgänge oder kondensierende Polymerisationsprozesse bezeichnen. Im folgenden werden diese auf der Grenze zwischen Polymerisation und Kondensation stehenden Prozesse nur zum Teil eingehender behandelt.

2. Bildung von Verbindungen mit viergliedrigem Ringsystem. Hierher gehört die Mehrzahl der Polymerisationsprozesse der Äthylenderivate, so der Zimtsäure und ähnlicher Verbindungen, der Ketene, der Propenylbenzole, des as-Diphenyläthylens, Stilbens, Cyclopentadiens u. a. m.

3. Bildung von Verbindungen mit sechsgliedrigem Ringsystem. Beispiele hierfür bilden die Polymerisationen der Acetylenverbindungen, der Aldehyde, der Cyansäure und ihrer Derivate, des Isoprens zum Dipenten und analoge Reaktionen.

4. Bildung hochpolymerer Verbindungen von unbekannter Konstitution und unbestimmter Molekulargröße. Die Polymerisationsprodukte bilden amorphe Substanzen von kolloidaler Beschaffenheit. Hierher gehört die Polymerisation des Formaldehyds, der Dialdehyde, des Styrols, Itaconsäureesters, der Butadiene u. a. m.

5. Polymerisationen von Verbindungen mit zweiwertigem

[1]) Kolbe, J. pr. [2]. *25*, 372 (1882); Auwers und Köbner, B. *24*, 1935 (1891).
[2]) H. Staudinger, B. *53*, 1075 (1920).

Kohlenstoff, „Methylen-polymerisationen". Beispiele hierfür sind die Polymerisation der Blausäure, Knallsäure und der Isonitrile. Das aus dem Diazomethan durch Stickstoffabspaltung primär entstehende Methylen[1]) sowie das aus Benzylchlorid durch katalytische Salzsäureabspaltung hervorgehende Phenylmethylen[2]) polymerisieren sich spontan zu hochmolekularen Produkten der Zusammensetzung $[CH_2]_x$ bez. $[C_6H_5 \cdot CH]_x$.

Da die Neigung zur Polymerisation auf dem Valenzabsättigungsbestreben ungesättigter Atome beruht, ist vorauszusehen, daß bei der Aneinanderlagerung zweier oder mehrerer Moleküle diejenigen Atome miteinander in direkte Bindung treten, deren Sättigungsgrad die größte Verschiedenheit besitzt, bez. die den größten Polaritätsunterschied aufweisen[3]). So wird es verständlich, daß bei der Polymerisation fast ausnahmslos symmetrische Verbindungen gebildet werden. So liefert Bromacetylen 1,3,5-Tribrombenzol, Propiolsäure Trimesinsäure, Allylen ausschließlich Mesitylen, die Ketene 1,3-Diketocyclobutane. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet die Polymerisation der cis-Zimtsäuren zur β-Truxinsäure:

$$2\,C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO_2H \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot CO_2H \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot CO_2H \end{matrix}.$$

2. Konstitution polymerer Verbindungen.

Die Feststellung der Konstitution bereitet selbst bei den niedrig molekularen Verbindungen, den Dimeren und Trimeren vielfach unerwartete Schwierigkeiten, die darauf zurückzuführen sind, daß viele polymere Produkte auffallend leicht wieder in die einfachen Moleküle zerfallen. Aus diesem Grunde versagt häufig die Grundlage für die Aufstellung einer Konstitutionsformel, die Feststellung des Molekulargewichts.

Vielfach werden bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen und ebullioskpischen Methode ganz verschiedene Werte gefunden. So liefert das sog. Tetrasalicylid kryoskopisch in Phenol und Nitrobenzol Werte, welche auf die Formel $\left[C_6H_4\begin{matrix}CO \\ | \\ O\end{matrix}\right]_4$ stimmen, ebullioskopisch in Nitrobenzol und Chloroform nur halb so große Werte[4]). Ähnliche Erscheinungen sind beim Metaldehyd[5]) und dem dimeren Carboxyl-glutaconsäureester[6]) beobachtet worden. In anderen Fällen werden noch widerspruchsvollere Zahlen gefunden, aus denen sich ein bestimmter Wert für die Molekulargröße überhaupt nicht ableiten läßt[7]).

Die hochmolekuaren Polymeren wie Metastyrol[8]), Polyitacon-

[1]) Bamberger und Tschirner, B. *33*, 956 (1900).
[2]) D. R. P. 230595. [3]) Michael, J. pr. [2]. *60*, 437 (1899)
[4]) Anschütz und Schroeter, A. *273*, 97 (1891); Schroeter und Eisleb, A. *367*, 163 (1909). [5]) Hantzsch und Oechslin, B. *40*, 4311 (1907).
[6]) Guthzeit, B. *31*, 2755 (1898); *34*, 677 (1901).
[7]) Vgl. Harries, B. *35*, 1186 (1902); Fichter und Beißwenger, B. *36*, 1201 (1903); Anschütz und Schroeter, A. *273*, 101 (1893); Ciamician und Silber, B. *44*, 1560 (1911); Liebermann und Kardos, B. *46*, 1057 (1913); *48*, 1648 (1915).
[8]) Stobbe und Posnjak, A. *371*, 265 (1909).

säureester[1]), die polymeren Malonsäureanhydride[2]) u. a. geben überhaupt keine erkennbare Änderung des Gefrier- oder Siedepunktes des Lösungsmittels. Die Feststellung der Molekulargröße scheitert hier ähnlich wie bei vielen kolloidalen Substanzen, mit denen diese hochpolymeren Verbindungen auch in anderer Hinsicht, so in Quellungs- und Ausflockungserscheinungen viele Ähnlichkeit besitzen.

Die Frage nach dem Bau dieser hochmolekularen Substanzen ist in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten erörtert worden[3]). Es erscheint darnach fraglich, ob es mit Hilfe unserer gewöhnlichen Strukturformeln möglich ist, die Art der Valenzabsättigung in diesen Verbindungen wiederzugeben. Vor allem ist es die Leichtigkeit, mit der viele dieser hochmolekularen Polymerisationsprodukte in die monomeren Moleküle zerfallen, die eine Analogie mit den organischen Molekülverbindungen: den Chinhydronen, Kohlenwasserstoffpikraten u. a., nahelegen. Man ist daher geneigt, in diesen hochpolymeren Substanzen Molekülaggregate anzunehmen, in denen die Einzelmoleküle ihre Selbständigkeit nicht völlig verloren haben. Der Zusammenhalt der Einzelmoleküle wird nicht durch normale Valenzen, sondern durch Restaffinitäten, die als Resultante aller im Molekül wirksamen Anziehungskräfte zu betrachten sind, vermittelt.

Als besonders typische Beispiele derartiger Polymoleküle seien die Polymerisationsprodukte des Formaldehyds, der Paraformaldehyd und die Polyoxymethylene, sowie die Polymeren der Dialdehyde hervorgehoben. Der Zusammenhalt der einzelnen Aldehydmoleküle in diesen polymeren Molekülkomplexen ist in diesen Fällen ein so lockerer, daß sie nicht nur durch Erwärmen, sondern schon durch Auflösen, sowohl in dissoziierenden, als auch in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln mehr oder weniger weitgehend depolymerisiert werden. In Lösungen liefern daher diese Polymeren Derivate der monomeren Formen. Man spricht in diesen Fällen von einer „labilen Polymerie“[4]).

Demgegenüber sind Erscheinungen bekannt, die bei einzelnen hochmolekularen Polymerisationsprodukten eine Verknüpfung der Einzelmoleküle durch Atomvalenzen nahelegen. So scheint durch die Auffindung eines Tetraketons $C_{15}H_{24}O_4$ durch einen hier nicht näher zu erörternden Abbau des Kautschuks[5]) erwiesen, daß im Kautschukmolekül mindestens vier Isoprenmoleküle durch normale Atomvalenzen zusammengehalten werden. Das Kautschukmolekül wird daher durch folgende Formel wiedergegeben werden können:

$$-CH_2\cdot\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}:CH\cdot CH_2-CH_2\cdot\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}:CH\cdot CH_2-CH_2\cdot\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}:CH\cdot CH_2-CH_2\cdot\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}:CH\cdot CH_2-$$

wobei die Zahl der Kettenglieder, ebenso wie die Art der Absättigung der freien Valenzen an den Enden der Kette, offen bleibt.

---

[1]) Stobbe, J. pr. [2], *90*, 388 (1914).

[2]) Staudinger und Ott, B. *41*, 2214 (1908).

[3]) Schroeter, B. *49*, 2697 (1916); *53*, 1917 (1920); Staudinger, B. *53*, 1073 (1920); K. Heß, B. *54*, 499 (1921); Z. ang. *34*, 50 (1921); H. c. A. *3*, 866 (1920); Karrer, H. c. A. *3*, 620 (1920).

[4]) Harries, B. *35*, 1186 (1902).

[5]) Harries, A. *406*, 181 (1914).

Möglicherweise liegen ähnliche Verhältnisse vor wie beim Graphitkrystall, indem die Verknüpfung der Moleküle teils durch normale Valenzen, teils durch Restaffinitäten vermittelt wird. Die Bildung hochpolymerer Substanzen erinnert in mancher Beziehung an den Krystallisationsprozeß, so daß man annehmen darf, daß in beiden Fällen ähnliche Kräfte an dem Aufbau des Polymolekülś beteiligt sind. Besonders bemerkenswert erscheint es in diesem Zusammenhang, daß der Polymerisationsprozeß, ähnlich wie der Krystallisationsvorgang, durch Animpfen mit dem Polymerisationsprodukt eingeleitet bez. beschleunigt werden kann (vgl. S. 1021).

3. Zusammenhang zwischen Konstitution und Polymerisationsneigung.

Durchweg weisen die Anfangsglieder der verschiedenen Verbindungsklassen das größte Polymerisationsvermögen auf. Während sich Acrolein, Methylenaceton, Methylenmalonester und Itaconsäureester außerordentlich leicht polymerisieren, sind von den nächst höheren Homologen dieser Verbindungen, dem Crotonaldehyd, Äthylidenaceton, Äthylidenmalonester und Äthylidenbernsteinsäureester bisher keine echten Polymerisationsprodukte bekannt geworden[1]). Eine ähnliche Abnahme der Polymerisationsfähigkeit durch Substitution an der Doppelbindung wurde bei den Cumaronen[2]), Pyrrolen, Di- und Tetrahydro-pyridinen[3]), sowie bei den Homologen des Styrols[4]) beobachtet (vgl. auch den Einfluß der Alkylsubstitution auf die Polymerisationsfähigkeit der Butadiene).

Unsymmetrisch gebaute Verbindungen, bei denen der Polaritätsunterschied der die Polymerisation bedingenden ungesättigten Atome ausgesprochener ist, scheinen sich im allgemeinen leichter zu polymerisieren als symmetrische. So zeigen die symm-Dihalogen-äthylene im Gegensatz zu den asymmetrischen, welche außerordentlich leicht polymerisiert werden, keine Neigung zur Polymerisation[5]).

Häufig genügen ganz geringe Änderungen der Konstitution, um das Polymerisationsvermögen aufzuheben, oder doch stark einzuschränken. So wird die Cinnamylidenmalonsäure durch das Licht leicht dimerisiert, während ihre Salze, Ester sowie ihr Amid keine Veränderung erleiden[6]).

Die Verschiedenheit einiger Cinnamylidenverbindungen hinsichtlich ihrer Polymerisationsfähigkeit durch Licht zeigt folgende Zusammenstellung[7]) (vgl. Bd. II, S. 1031):

Leicht polymerisierbar.	Nicht, oder nur sehr schwer polymerisierbar.
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2CH_3)_2$
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN)(C_6H_5)$	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)(C_6H_5)$

[1]) Kötz, J. pr. [2]. *75*, 471 (1907).
[2]) Störmer, A. *312*, 248 (1900).
[3]) Lellmann, B. *22*, 1337 (1885).
[4]) Perkin, J. *1877*, 380.
[5]) Anschütz, B. *12*, 2076 (1879).
[6]) Kohler, Am. *28*, 236 (1902).
[7]) Stobbe, B. *45*, 3401 (1913).

Leicht polymerisierbar.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C\langle {}^{H}_{CO \cdot C_6H_5}$

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C\langle {}^{CO \cdot CH_3}_{CO \cdot CH_3}$

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C\langle {}^{CO_2H}_{CH_3}$

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C\langle {}^{CN}_{CO_2CH_3}$.

Nicht, oder nur sehr schwer polymerisierbar.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C\langle {}^{H}_{CO_2H}$

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C\langle {}^{H}_{CO \cdot CH_3}$.

Bei diesen Verbindungen besteht, wie bei allen Lichtreaktionen, ein Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Polymerisationsneigung, in dem Sinne, daß stärkere Lichtabsorption, die sich in diesem Falle schon äußerlich durch intensivere Gelbfärbung zu erkennen gibt, eine größere Befähigung zur Polymerisation bedingt; vgl. Bd. II, S. 915.

Auch der Polymerisationsverlauf wird häufig durch geringe konstitutive Änderungen stark beeinflußt. Zimtsäure polymerisiert sich zu Truxillsäuren, während die Zimtsäureester in hochmolekulare Produkte übergehen. Styrol verwandelt sich in das hochmolekulare Metastyrol, das as-Diphenyläthylen und das Stilben dagegen in Cyclobutanderivate, das as-Diphenylenäthylen in ein amorphes Polymerisationsprodukt von unbekannter Molekulargröße.

Eine auffallende Erscheinung sei noch hervorgehoben, daß sich nämlich manche Polymerisationsprodukte nur bei dem Versuche zur Darstellung der monomeren Verbindungen, also gleichsam in statu nascendi bilden, während die fertig gebildeten Monomeren den gleichen Agenzien gegenüber beständig sind[1]). In anderen Fällen verläuft unter diesen Umständen die Polymerisation in ganz anderer Richtung, als bei den isolierten monomolekularen Verbindungen; vgl. die Polymerisation der Nitriloxyde, Wieland, B. *42*, 803 (1909).

4. Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann durch drei Faktoren vergrößert werden, durch Wärme, Licht und katalytisch wirkende Stoffe.

a) Durch Wärme.

Eines der bekanntesten Beispiele für den bedeutungsvollen Einfluß der Wärme auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ist die Umwandlung der Butadiene in künstliche Kautschukarten beim Erwärmen auf 90—110°. Dieses Beispiel zeigt zugleich, daß die Wärme unter Umständen nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch den Polymerisationsverlauf zu beeinflussen vermag.

So liefert das β,γ-Dimethylbutadien bei der Wärmepolymerisation bei etwa 80—100° bei Abwesenheit katalytisch wirkender Stoffe, ausschließ-

[1]) Störmer, A. *312*, 244 (1900).

lich den normalen, leichtlöslichen Methylkautschuk, während bei der Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur vorwiegend ein in allen Solventien unlöslicher, leicht oxydabler Kautschuk (Kautschuk Kondakows[1]) erhalten wird[2]). Bei höherer Temperatur (oberhalb 100°) bilden sich neben dem normalen Kautschuk in steigendem Maße dimere Terpenkohlenwasserstoffe.

b) Durch Licht; vgl. Bd. II, S. 1022.

Von noch größerer Bedeutung als die Wärme ist für zahlreiche Polymerisationen der Einfluß des Lichtes. Viele Polymerisationen werden durch das Licht begünstigt, manche überhaupt erst durch Belichtung hervorgerufen. Die Reaktion vollzieht sich zum Teil nur bei den festen Substanzen (z. B. Zimtsäure[3])), manchmal nur in Lösungen (z. B. Stilben[4])). Durch Zusatz von Katalysatoren, z. B. Uranylchlorid[5]), Salzsäure[6]), Jod[7]) usw. läßt sich die Photopolymerisation zuweilen sehr beschleunigen.

Auffallend häufig findet man bei Photopolymerisationen die Erscheinung der photochemischen Nachwirkung, d. h. die einmal im Lichte eingeleitete Reaktion geht auch nach Entfernung der Lichtquelle weiter[8]); vgl. unten unter Autokatalyse.

Als Beispiel für die Ausführung von Photopolymerisationen sei auf die Bd. II, S. 936 beschriebene Darstellung der α-Truxillsäure durch Belichten von trans-Zimtsäure

$$2\,C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO_2H \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH-CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\quad | \\ CO_2H\cdot CH-CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

hingewiesen[9]).

Zur Vermeidung der neben den Photopolymerisationen häufig einherlaufenden Photooxydationen ist es zweckmäßig, die Luft aus den Insolationsgefäßen durch Evakuieren oder durch Verdrängen mit Kohlensäure zu entfernen.

Als Beispiele[10]) für Photopolymerisationen seien hervorgehoben die Polymerisationen von: Styrol, Stilben, Phenylbutadien, Vinylchlorid, Vinylbromid, Benzaldehyd, Zimtsäure, Cumarin, Cinnamylidenessigsäure, Cinnamylidenmalonsäure, Cinnamylidencyanessigester, Cinnamylidenacetophenon, Cinnamylidenbenzylcyanid, Cinnamylidenpropionsäure, Cinnamylidenacetylaceton, Dibenzalaceton, Itaconsäureester, Anthracen, Acridin, Diphenyl-benzofurfuran.

Da jede Lichtreaktion an eine voraufgehende Lichtabsorption geknüpft ist (Grotthussches Gesetz) ist die Wellenlänge und Zusammen-

---

[1]) Kondakow, J. pr. [2], *64*, 109 (1901).

[2]) Harries, A. *395*, 264 (1913); Holt, Z. ang. *27*, 156 (1914).

[3]) Ciamician und Silber, B. *36*, 4266 (1903); *46*, 1564 (1913); Stobbe und Steinberger, B. *55*, 2227 (1922).

[4]) Ciamician und Silber, B. *36*, 4266 (1903).

[5]) Praetorius und Korn, B. *43*, 2744 (1910).

[6]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 339 (1914).

[7]) Stobbe, B. *45*, 3403 (1912).

[8]) Baumann, A. *163*, 312 (1897); Stobbe und Posnjak, A. *371*, 283 (1910).

[9]) Vgl. auch die Photopolymerisation der Cinnamyliden-malonsäure.: Kohler, Am. *28*, 233 (1902).

[10]) Literaturangaben s. bei den einzelnen Verbindungen im Speziellen Teil.

setzung der zur Belichtung verwendeten Lichtquelle für den Eintritt und den Verlauf der Polymerisation nicht gleichgültig. Cinnamylidenacetophenon liefert z. B. bei der Belichtung mit direktem Sonnenlicht oder mit der Quecksilberlampe ein anderes Dimeres als bei der Belichtung mit zerstreutem Tageslicht[1]). Das p-Methoxystyrol, $CH_3O[4]C_6H_4[1]CH = CH_2$, geht bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht in ein hochpolymeres Produkt über, während bei der Belichtung mit der Quarzquecksilberlampe die Polymerisation vollkommen ausbleibt, ja es wird das polymere Methoxystyrol an der Quecksilberlampe restlos zur monomeren Verbindung depolymerisiert. Es beruht dies darauf, daß das monomere Styrol nur die langwelligen, das Polymere nur die kurzwelligen Strahlen absorbiert. Das Gleichgewicht: $x\,C_8H_{10}O \rightleftarrows (C_8H_{10}O)x$ ist also in hohem Maße abhängig von der Wellenlänge des Lichts. Je längerwellig das Licht, desto mehr Polymeres; je kürzerwellig das Licht, desto mehr Monomeres. Ähnliche Erscheinungen wurden auch beim Stilben, sowie den Zimtsäuren und ihren Derivaten beobachtet[2]).

Eigenartige Verhältnisse bestehen beim Phenylacetaldehyd. Im Dunkeln und im ultravioletten Licht wird derselbe ohne Gegenwart von Katalysatoren in ein zähflüssiges Polymeres verwandelt. Im Dunkeln schreitet die Polymerisation stetig fort. Während der Bestrahlungsperiode mit kurzwelligem Licht kommt die Reaktion scheinbar zum Stillstand, um dann in der darauffolgenden Dunkelperiode um so schneller zu verlaufen.

Im langwelligen Lichte wird der Phenylacetaldehyd ohne Beisein von Katalysatoren teils zu dem zähflüssigen Polymeren, teils zu Triphenylparaldehyd polymerisiert. Beide Reaktionen sind voneinander unabhängige Vorgänge[3]).

c) Durch Katalysatoren.

Durch katalytisch wirkende Stoffe kann die Polymerisation in vielen Fällen in erstaunlicher Weise beschleunigt werden. Am meisten Verwendung finden als Katalysatoren Säuren, saure Salze oder Substanzen, welche leicht unter Abspaltung von Säuren zerfallen. Daneben sind basische und neutrale Verbindungen in einzelnen speziellen Fällen zur Anwendung gelangt. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über Art und Verwendung der Katalysatoren:

Salzsäure (Aldehyde, Itaconsäureester[4]), Methacrylsäure[5]), Pyrrole[6])).

Schwefelsäure (Aldehyde, Olefine[7]) Olefinbenzole[8]), Cumarone[9])).

---

[1]) Stobbe und Rücker, B. *44*, 870 (1911).
[2]) Stobbe, Z. ang. *35*, 578 (1922).
[3]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 277 (1914).
[4]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 339 (1914).
[5]) Bischoff und Walden, A. *279*, 110 (1894); Mjöen, B. *30*, 1228 (1897).
[6]) Dennstedt und Voigtländer, B. *27*, 476 (1894).
[7]) Butlerow, A. *189*, 45 (1877); Erlenmeyer, Z. *1865*, 362.
[8]) Perkin, J. *1877*, 380; Tiffeneau, A. ch. [8], *10*, 157 (1907).
[9]) Stoermer, A. *312*, 244 (1900).

Schwefelsäure + Essigsäureanhydrid(Benzylidenacetophenon[1])).
Phosphorsäure (Inden[2]), Indol[3])).
Schweflige Säure (Aldehyde[4])).
Eisessig (Inden[5])).
Pikrinsäure (Pyrrole[6])).
Chlorzink (Glykolid[7])).
Borfluorid (Olefine[8]), Butadiene[9])).
Natrium- und Kaliumacetat (Phenylisocyanat[10]), Senföle[11])).
Pyridin (Phenylbutadien[12]), Chloral[13]), Phenylisocyanat[14])).
Piperidin (Mono- und Dicarboxylglutaconsäureester[15])).
Natrium und Kalium (Butadiene[16]), Styrol[17])).
Jod (Cinnamylidenbenzylcyanid[18]), Vinyläthyläther[19])).
Wasser (Dialdehyde[20])).
Ozonide und Superoxyde (Butadiene[21]), Vinylester[22])).
Schwefel (Butadiene[23])).
Eiweißstoffe, Stärke, Harnstoff, Glycerin (Butadiene[24])).
Metallorganische Verbindungen (Butadiene[25])).
Triäthylphosphin (Phenylisocyanat[26])).

Bei einzelnen Polymerisationen, so beim Styrol[27]), Itaconsäureester[28]), Zimtsäureester[29]), Vinylchlorid und -bromid[30]) hat man festgestellt, daß sie autokatalytischen Charakter besitzen, das Polymerisationsprodukt selbst also den Polymerisationsvorgang beschleunigt. Demgemäß erweist sich in diesen Fällen ein Zusatz des Polymeren zur Einleitung der Polymerisation als nützlich[31]).

Ähnlich wie durch verschieden hohe Erwärmung oder durch Bestrahlung mit Licht von verschiedener Wellenlänge (S. 1020) kann in manchen Fällen durch Verwendung verschiedener Katalysatoren der Polymerisationsvorgang nach verschiedenen Richtungen hingelenkt werden. So liefern die Butadiene beim Erwärmen mit geringen Mengen von Ozoniden oder Peroxyden die den normalen Kautschuken nahestehenden Ozonidkautschuke, mit Natrium die anormalen nicht zu Spaltstücken des Cyclo-

---

[1]) Wieland, B. *37*, 1147 (1904). [2]) Weißgerber, B. *44*, 1438 (1911).
[3]) Keller, B. *46*, 726 (1913).
[4]) Geuther und Cartmell, A. *112*, 16 (1859); Kekulé und Zincke, A. *162*, 142 (1872). [5]) Weißgerber, B. *44*, 1438 (1911).
[6]) H. Fischer, B. *48*, 401 (1915).
[7]) Bischoff und Walden, B. *26*, 263 (1893).
[8]) Gasselin, A. ch. [7], *3*, 64 (1894). [9]) D. R. P. 264925.
[10]) Hofmann, B. *18*, 765 (1885). [11]) Hofmann, B. *25*, 876 (1892).
[12]) v. d. Heide, B. *37*, 2103 (1904).
[13]) D. R. P. 165984; Boeseken und Schimmel, R. *32*, 112 (1913).
[14]) Snape, Soc. *49*, 254 (1886).
[15]) Guthzeit, B. *31*, 2753 (1898); *34*, 675 (1901); J. pr. [2], *80*, 393 (1909).
[16]) D. R. P. 249868; Harries, A. 383, 213 (1911); *395*, 220 (1913); Anwers und Eisenlohr, J. pr. [2], *84*, 43 (1911). [17]) Schlenk, B. *47*, 176 (1914).
[18]) Stobbe, B. *45*, 3403 (1913). [19]) Wislicenus, A. *192*, 113 (1878).
[20]) Harries und Temme, B. *40*, 168 (1907).
[21]) Vgl. Holt, Z. ang. *27*, 156 (1914). [22]) D. R. P. 281688.
[23]) D. R. P. 251370; vgl. dagegen Ostromysslenski, C. *1916*, I. 973.
[24]) D. R. P. 254548. [25]) D. R. P. 255786.
[26]) Hofmann, A. Supl. I. 58 (1861); B. 4, 246 (1871).
[27]) Stobbe und Posnjak, A. *371*, 273 (1910).
[28]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2] *90*, 340 (1914).
[29]) Liebermann und Zsuffa, B. *44*, 842 (1911).
[30]) Baumann, A. *163*, 314 (1872); Lwow, B. *11*, 1258 (1878).
[31]) D. R. P. 248399, 254371; Lebedew, C. *1914*, I. 1404.

octadiens abbaufähigen Natriumkautschuke, mit Säuren dagegen dimere Terpenkohlenwasserstoffe[1]).

Es braucht danach wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß bei Anwendung von Wärme, Licht oder katalytisch wirkenden Stoffen bisweilen ganz verschiedene Polymerisationsprodukte erhalten werden. Styrol liefert beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 170° oder durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure (9:1) das *Distyrol, α,γ-Diphenyl- Δ'-buten*[2]), durch Polymerisation in der Wärme oder durch Licht das Metastyrol. Vgl. ferner die Polymerisation des Zimtsäureallylesters[3]), des Indens[4]) und Cumarons[5]).

d) Antikatalysatoren.

Die Zahl derjenigen Fälle, bei denen durch Zusätze eine Verhinderung bez. Verlangsamung des Polymerisationsprozesses beobachtet ist, ist verhältnismäßig klein. So wird die Polymerisation des Vinylchlorids und Vinylbromids durch Spuren von Jod völlig verhindert[6]), die Polymerisation des Styrols soll nach Krakau[7]) selbst durch unbedeutende Mengen von Jod, Brom oder Schwefel stark zurückgedrängt werden, nach D. R. P. 109053 können Acroleinlösungen durch einen geringen Zusatz von schwefliger Säure oder Kaliumsulfit haltbar gemacht werden; in gleichem Sinne wirkt nach Lockemann und Liesche[8]) ein Zusatz von Acetaldehyd. Eine erhebliche Verzögerung der Bildung von Disacryl aus Acrolein erzielt man nach Moureu[9]) durch Zugabe von 1—2% Benzoesäure. Auch ein- und mehrwertige Phenole erweisen sich in Mengen von 1—2% als gute Stabilisatoren. Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und Gallussäure bewirken noch in Mengen von 0,025% eine länger als 6 Monate währende Stabilisierung des Acroleins.

Kleine Mengen indifferenter Lösungsmittel wirken bisweilen stark verzögernd auf den Polymerisationsvorgang. So läßt sich die Polymerisation des Itaconsäureesters[10]) durch Zusatz von etwas Alkohol, diejenige des Phenylacetaldehyds[11]) durch Zugabe von etwas Wasser verhindern bez. stark einschränken. Ebenso wirkt ein Zusatz von Ligroin, Äther oder Benzol auf die Polymerisation des Zimtsäureäthylesters[12]) und des Vinylbromids[13]); vgl. auch Stobbe, B. *47*, 2703 (1914).

Im übrigen ist nach dem Vorhergehenden zur Verhinderung bez. Einschränkung der Polymerisation möglichste Reinheit der Materialien, Ausschluß aller katalytisch wirkenden Stoffe, sowie von Licht und Wärme das sicherste Mittel.

---

[1]) Holt, Z. ang. *27*, 156 (1914).
[2]) Stobbe und Posnjak, A. *371*, 287 (1910); Stobbe, *372*, 249 (1910).
[3]) Liebermann und Kardos, B. *46*, 1055 (1913).
[4]) Weißgerber, B. *44*, 1438 (1911).
[5]) Stoermer, A. *312*, 243 (1900); Weger, Z. ang. *22*, 391 (1909).
[6]) Baumann, A. *163*, 321 (1872); Kutscheroff, B. *14*, 1533 (1881).
[7]) Krakau, B. *11*, 1261 (1878).
[8]) Lockemann und Liesche, J. pr. [2], *71*, 491 (1905).
[9]) Moureu, C. *1920*, I, 770f.; *1921*, IV, 1101, *1922*, III, 1280; D. R. P. 340871.
[10]) Fittig, A. *331*, 174 (1904).
[11]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 295 (1914).
[12]) Liebermann und Zsuffa, B. *44*, 842 (1911).
[13]) Ostromysslenski, C. *1916*, I, 1027.

5. Änderungen der physikalischen Eigenschaften bei der Polymerisation[1]).

Hand in Hand mit der Polymerisation geht ein Ansteigen des Siedepunktes und Schmelzpunktes und eine zum Teil sehr erhebliche Abnahme der Löslichkeit.

Handelt es sich um gefärbte Verbindungen, z. B. Cinnamylidenmalonsäure, Cinnamylidencyanessigester und ähnliche Substanzen, so läßt sich im Verlaufe der Polymerisation eine starke Änderung der Lichtabsorption durch die eintretende Farbaufhellung direkt wahrnehmen. Die polymere Verbindung ist im Gegensatz zur monomeren farblos. In den Fällen, wo beide Verbindungen farblos sind, lassen sich diese Begleiterscheinungen der Polymerisation in bequemer Weise mit Hilfe der Ultraviolettspektroskopie verfolgen. Während die monomeren Verbindungen meist stark selektiv absorbieren, ist die Absorption der polymeren Formen unter gleichzeitiger starker Verschiebung ins Ultraviolett im allgemeinen kontinuierlich[2]).

Die Polymerisation flüssiger Verbindungen ist stets mit einer starken Kontraktion verknüpft. Demgemäß besitzen die Polymeren ein höheres spezifisches Gewicht und einen größeren Brechungskoeffizienten, dagegen nimmt die Dispersion im Zusammenhang mit dem Verschwinden der Doppelbindung während der Polymerisation stark ab.

Besonders augenfällig ist bei der Polymerisation flüssiger Verbindungen die starke Zunahme der Viskosität. Viele anfangs leicht bewegliche Flüssigkeiten werden bei fortschreitender Polymerisation immer zähflüssiger, um schließlich vollkommen zu harten Massen zu erstarren.

Alle diese Änderungen der physikalischen Eigenschaften lassen sich mehr oder weniger einfach zur quantitativen Verfolgung von Polymerisationsprozessen verwerten. Insbesondere sind in den letzten Jahren von Stobbe teils durch Viskositätsbestimmungen[3]) mittels des von W. Ostwald konstruierten Viskosimeters (vgl. K. Arndt, Handbuch der physik.-chem. Technik, S. 490), teils durch Bestimmung der Lichtrefraktion eine Reihe von Polymerisationsprozessen (Styrol[3]), Itaconsäureester[4]), Phenylacetaldehyd[5]), Phenylbutadien[6]), Cyclopentadien[7])) mit ausgezeichnetem Erfolge untersucht worden.

6. Verbrennungswärmen polymerer Verbindungen.

Die Polymerisationen gehören durchweg zu den exothermen Reaktionen. Die Polymeren sind beständigere Verbindungen als die Ausgangssubstanzen. Bei umkehrbaren Polymerisationsprozessen verschiebt sich daher das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten der monomeren Verbindung. Eine Vorstellung von den recht verschiedenen bei der Polymerisation auftretenden Wärmetönungen gibt folgende Tabelle:

---

[1]) Roloff, Z. ph. C. *26*, 340 (1898).
[2]) Stobbe, B. *44*, 960 (1911); *45*, 3398 (1912); *52*, 1027 (1919).
[3]) Stobbe und Posnjak, A. *371*, 259 (1909).
[4]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 337 (1914).
[5]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 277 (1914).
[6]) Stobbe und Reuß, B. *45*, 3498 (1912).
[7]) Stobbe und Reuß, A. *391*, 156 (1912).

Substanz	Mol. Verbrennungswärme	Diff. = Umwandlungswärme	Literatur
Zimtsäure (2 Mol.)	2087,0 Cal.	2,2 Cal.	Riiber und Schetelig, Z. ph. C. *48*, 345 (1904).
α-Truxillsäure	2084,8 „		
Anthracen (2 Mol.)	3396 „	14 „	Weigert, Z. ph. C. *63*, 458 (1908).
Dianthracen	3382 „		
Acetaldehyd (3 Mol.)	837,9 „	24,1 „	Luginin, C. r. *101*, 1061 (1885).
Paraldehyd	813,8 „		
Chlorcyan (3 Mol.)	379,6 „	85,9 „	Lemoult, A. ch. [7], *16*, 342 (1899).
Cyanurchlorid	293,7 „		

7. Depolymerisation.

Der Vorgang der Polymerisation ist in den meisten Fällen umkehrbar. In der Hitze zerfällt die polymere Verbindung mehr oder weniger vollständig in die monomere. Die der Polymerisation entgegengesetzte Reaktion bezeichnet man als Depolymerisation. Wie bei allen umkehrbaren Reaktionen stellt sich auch bei den Polymerisationen mit der Zeit ein von der Temperatur und dem Druck, bei Lösungen von der Konzentration und dem Lösungsmittel abhängiges Gleichgewicht zwischen polymerer und monomerer Verbindung ein, so zwar, daß mit steigender Temperatur und abnehmender Konzentration der Gehalt an monomerer Verbindung wächst. Katalytisch wirkende Stoffe vermögen die Einstellung des Gleichgewichts zu beschleunigen. Quantitative Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen monomeren und polymeren Formen sind von Troost und Hautefeuille[1]) am System Dicyan $\rightleftarrows$ Paracyan und Cyansäure $\rightleftarrows$ Cyanursäure, von Hollmann[2]) am System Acetaldehyd $\rightleftarrows$ Paraldehyd, von Luther und Weigert[3]) am System Anthracen $\rightleftarrows$ Dianthracen ausgeführt worden.

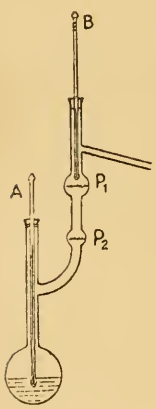


Abb. 34.

Zur praktischen Ausführung von Depolymerisationen durch destruktive Destillation kann man sich zweckmäßig eines etwas abgeänderten Claisenschen Fraktionskolbens von nebenstehender Form bedienen (Abb. 34), bei dem man gleichzeitig die Temperatur der siedenden Flüssigkeit und der abziehenden depolymerisierten Dämpfe beobachten kann[4]).

P_1 und P_2 sind Platinnetze, A und B Thermometer, von denen das erste in die zu depolymerisierende Substanz hineinragt.

Darstellung von Cyclopentadien. Wird technisches Dicyclopentadien ganz allmählich in einem Fraktionskolben obiger Form erwärmt, so steigt A und bald darauf auch B auf 42°. Dies ist die Periode des Entweichens von bereits vorhandenem, in dem Dimeren gelösten Cyclopentadien. Wird langsam weiter erhitzt, so steigt A ziemlich schnell auf 155° und bald darauf auf 166—167°, B bleibt konstant bei 41,5—42° stehen. Dies ist die Periode der Depolymerisation des Dimeren. Das entweichende Cyclopentadien wird in einer mit Eiskochsalz gekühlten Vorlage aufgefangen.

[1]) Troost und Hautefeuille, C. r. *66*, 795 (1868); A. ch. [5], *2*, 145 (1874).
[2]) Hollmann, Z. ph. C. *43*, 131 (1903).
[3]) Luther und Weigert, Z. ph. C. *51*, 297 (1905); *53*, 385 (1905).
[4]) Stobbe und Reuß, A. *391*, 154 (1912).

Bei der Depolymerisation durch destruktive Destillation treten häufig Nebenreaktionen auf. So wird oft Abspaltung von Wasserstoff und Übertragung desselben auf ein zweites Molekül beobachtet; vgl. die Bildung des Truxens und Hydrindens bei der Spaltung des Paraindens[1]).

Oft vollzieht sich die Depolymerisation erst bei recht hohen Temperaturen. In diesen Fällen verfuhr man früher allgemein derart, daß man die Dämpfe der zu depolymerisierenden Substanz durch glühende Eisenröhren leitete. Bekannt ist die von Tilden[2]) auf diesem Wege bewirkte Spaltung des Terpentinöls, bez. des aus demselben entstehenden Dipentens, in zwei Moleküle Isopren. Bei dieser Arbeitsweise entstehen jedoch recht erhebliche Mengen hochsiedender Kondensationsprodukte.

Weit glatter gelingt die Depolymerisation des Dipentens, wenn man dessen Dämpfe über eine glühende Metallspirale leitet, wobei man den Apparat zweckmäßig so einrichtet, daß er kontinuierlich arbeitet. In der beistehenden Skizze der Isoprenlampe von Harries und Gottlob[3]) wird in dem Rundkolben das Dipenten zum schwachen Sieden erhitzt. Die Dämpfe streichen über einen 120 cm langen Platindraht (0,15—0,2 mm dick), der in ähnlicher Weise wie bei einer Tantallampe aufgewickelt ist und auf mittlere Rotglut erhitzt wird, wozu bei 220 Volt etwa 5 Amp. erforderlich sind. Der Kühler ist mit etwa 50° warmem Wasser gefüllt, so daß das gebildete Isopren abdestilliert; während die unzersetzt gebliebenen Anteile in den Kolben zurückfließen. Die Ausbeute an Isopren beträgt 30—50%.

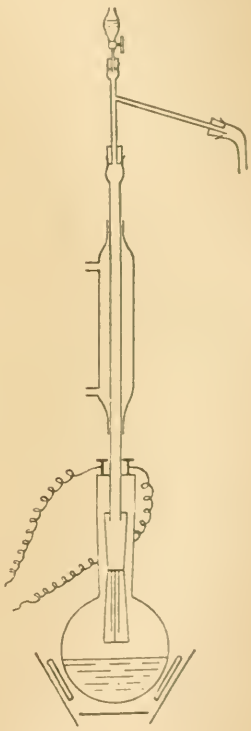


Abb. 35.

Noch günstigere Resultate erhält man, wenn man nach Staudinger und Klever[4]) die Zersetzung unter stark vermindertem Druck vornimmt, oder die Verdampfungstemperatur des Dipentens durch Zumischung des gleichen Volumens Benzol oder Toluol herabsetzt[5]). Auf diese Weise wird einer Verharzung des Dipentens durch das lange Kochen entgegengewirkt, und die Ausbeute auf 60 bez. 75% gesteigert.

Diese, ursprünglich für die Isoprendarstellung ausgearbeitete Arbeitsweise, läßt sich vorteilhaft auch auf andere Depolymerisationen übertragen. So geht beispielsweise das Tetramethyl-diketo-cyclobutan glatt in Dimethylketen über[6]):

---

[1]) Kraemer, B. *36*, 645 (1903).

[2]) Tilden, J. Ind. *45*, 413 (1884).

[3]) Harries und Gottlob, A. *383*, 228 (1911). Über einige Abänderungen der Isoprenlampe s. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, 1919, S. 142.

[4]) Staudinger und Klever, B. *44*, 2212 (1911); vgl. D. R. P. 282817, 240074.

[5]) Ostromysslenski, C. *1916*, I, 1133.

[6]) Staudinger und Klever, B. *44*, 2215 (1911).

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C \text{---} CO \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ CO \text{---} C(CH_3)_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2C = CO \\ \quad\quad + \\ OC = C(CH_3)_2\end{array},$$

das sich auf diese Weise leicht darstellen läßt.

Über eine abgeänderte Form der Isoprenlampe siehe Andrejew, C. 1914, II, 325; 1916, I, 1136; vgl. auch die Depolymerisation des Hexacyans zu Dicyan, Ott, B. *52*, 663 (1919).

In einzelnen Fällen lassen sich Depolymerisationen nicht nur durch Erhitzen der festen Polymeren, sondern auch durch Erhitzen ihrer Lösungen hervorrufen. So werden die Dimeren der Cinnamylidenmalonsäure, Cinnamyliden-proprionsäure, α-Truxillsäure, des Cinnamyliden-benzylcyanids und Cinnamyliden-acetophenons durch mäßiges Erwärmen in einer Naphthalinschmelze glatt in die monomeren Verbindungen verwandelt[1]). Polyglyoxal in Suspension in Anethol, Phenetol, Safrol, Methylnonylketon und vor allem Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht, gibt gelbgefärbte Lösungen des monomeren Aldehyds[2]).

B. Spezieller Teil.

Für die Einteilung der speziellen Besprechung der einzelnen Polymerisationserscheinungen war der Gesichtspunkt maßgebend, daß die Polymerisation letzten Endes auf dem Valenzabsättigungsbestreben ungesättigter Atomgruppen beruht, die ungesättigte Gruppe in diesem Falle also das wesentliche, der übrige chemische Charakter der Verbindung dagegen nur von untergeordneter Bedeutung ist.

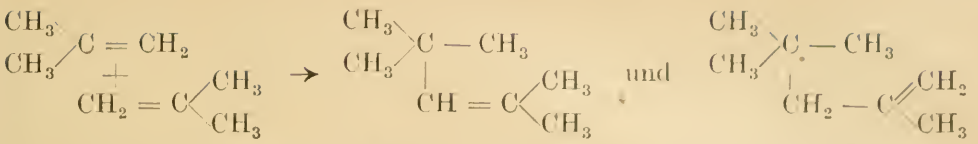
I. Verbindungen mit einer oder mehreren C=C-Gruppen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Olefine. Äthylen und Propylen lassen sich nicht in einfacher Weise polymerisieren; vgl. dazu Butlerow, A. *189*, 45 (1877); Engler und Rontala, B. *42*, 4620 (1909); Ipatiew, B. *44*, 2978 (1911); *46*, 1748 (1913); Aschan, A. *324*, 23 (1902); Berthelot und Gaudechon, C. r. *150*, 1171 (1910). Dagegen treten die höheren Olefinkohlenwasserstoffe: Isobutylen, Amylen, Caprylen usw. unter der Einwirkung von Schwefelsäure, Chlorzink[3]) oder Borfluorid[4]) zu di- und tri-molekularen Olefinen zusammen[5]). Die so entstandenen Polymeren lassen sich nicht wieder in die einfachen Olefine zurückverwandeln.

Das Diisobutylen besteht aus einem Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe[6]). Seine Bildung wird durch folgendes Schema wiedergegeben:

[1]) Stobbe und Rücker, B. *44*, 869 (1911); Stobbe, *45*, 3398 (1912).
[2]) Heß und Uibrig, B. *50*, 365 (1917).
[3]) Bauer, A. *135*, 346 (1865); Berthelot, A. *128*, 311 (1863).
[4]) Gasselin, A. ch. [7], *3*, 64 (1894).
[5]) Allgemeines s. Kondakow, J. pr. [2] *54*, 442 (1896).
[6]) Prileshajew, C. *1907*, II, 2032; B. *42*, 4812 (1909).



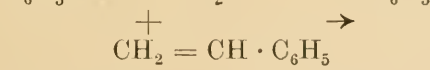
Zur **Darstellung des Isodibutylens**[1]) läßt man 1 Vol. Isobutylen auf 2 Vol. verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) in zugeschmolzenem Rohr unter häufigem Schütteln einwirken, bis aller Kohlenwasserstoff gelöst ist (1—2 Tage). Hierauf erwärmt man 4—5 Stunden im Wasserbad, wobei sich das Diisobutylen als Ölschicht abscheidet.

Zur Polymerisation des Amylens[2]) und Hexylens[3]) verwendet man eine etwas konzentriertere Schwefelsäure (2 : 1). Caprylen[4]) läßt sich nur durch Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure bei 0° polymerisieren.

Die Rolle der Schwefelsäure bei diesen Reaktionen ist noch unaufgeklärt[5]).

Die gegenüber den acyclischen Olefinen und Diolefinen mit nicht konjugierten Doppelbindungen auffallende Polymerisationsneigung des Cyclooctens[6]) und $\Delta^{1,5}$-Cyclooctadiens[7]) dürfte auf die in diesen Verbindungen herrschende Ringspannung zurückzuführen sein (s. S. 1052).

Olefinbenzole. Weit leichter als die Äthylenkohlenwasserstoffe polymerisieren sich die Olefinbenzole. Ausführlich untersucht ist die Polymerisation des Styrols[8]). Die im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam verlaufende Polymerisation des Styrols wird durch Erwärmen oder Belichtung sehr beschleunigt. Hierbei entsteht das hochmolekulare, amorphe Metastyrol $(C_7H_8)x$, aus dem durch Destillation unter gewöhnlichem Druck das Styrol regeneriert werden kann. Die Photopolymerisation des Styrols erfolgt nicht gleichmäßig in der Zeiteinheit. Vorbelichtetes Styrol polymerisiert sich schneller als unbelichtetes. Die Photopolymerisation des Styrols ist für alle Strahlengebiete umkehrbar und führt zu einem Gleichgewicht $x\,C_7H_8 \rightleftarrows (C_7H_8)x$. Eine mit Sonnenlicht bestrahlte benzolische Lösung des Metastyrols enthält nach einiger Zeit das leicht nachzuweisende ungesättigte Styrol. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 170° oder durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure liefert das Styrol das nicht wieder depolymerisierbare sog. Distyrol, α,γ-Diphenyl-Δ^1-buten[9]):



Die Kernhomologen des Styrols zeigen im allgemeinen ein ähnliches

[1]) Butlerow, A. *189*, 48 (1877).

[2]) Erlenmeyer, Z. *1865*. 362: Schneider, A. *157*, 207 (1871); Wischnegradsky, B. *8*. Ref. 434 (1875).

[3]) Jawein, A. *195*, 261 (1879).

[4]) Rossolymo, B. *27*, Ref. 626 (1894).

[5]) Michael, J. pr. [2], *60*. 439 (1899); Butlerow, A. *189*, 65 (1877); Berthelot, Synthèse chim., S. 79.

[6]) Willstätter und Waser, B. *43*, 1180 (1910).

[7]) Willstätter und Veraguth, B. *38*, 1979 (1905).

[8]) Stobbe und Posnjak, A. *371*, 265 (1910); Stobbe, B. *47*, 2701 (1914); A. *409*, 1 (1914); Z. ang. *35*, 578 (1922).

[9]) Stobbe und Posnjak, A. *371*, 287 (1910); Stobbe, *372*, 249 (1911).

Verhalten[1]). Einführung einer Methoxylgruppe vergrößert die Polymerisationsneigung[2]).

Substitution in der Seitenkette setzt die Polymerisationsfähigkeit herab. *α-Methylstyrol* $C_6H_5C(CH_3) : CH_2$ wird nicht durch Licht oder Wärme, wohl aber durch Eintropfenlassen in 66pztige Schwefelsäure zu einem krystallinischen Dimeren polymerisiert. Durch Erhitzen über 300° wird es depolymerisiert. Es addiert kein Brom und besitzt daher wahrscheinlich die Konstitution: $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\rangle CH(CH_3) \cdot C_6H_5$[3]).

Die *β-Methylstyrole* oder *Propenylbenzole* und deren Substitutionsprodukte (Isoeugenol, Isosafrol) gehen sowohl unter der Einwirkung saurer Agenzien: Eisenchlorid, alkoholische Salzsäure, als auch durch Belichtung in krystallinische, gesättigte, wahrscheinlich dimolekulare Verbindungen über, die ebenfalls als Cyclobutanderivate aufzufassen sein dürften[4]). Demgegenüber zeigen die bindungsisomeren Allylbenzole keine Polymerisationsneigung.

Stilben wird durch langandauernde Einwirkung des Sonnenlichts auf seine benzolische Lösung zu Distilben, Tetraphenyl-cyclobutan $\begin{matrix}C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot C_6H_5\\ \\C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot C_6H_5\end{matrix}$ polymerisiert[5]). Hierbei spielt das Lösungsmittel eine wesentliche Rolle, indem nur in der benzolischen Lösung, nicht aber in Alkohol, Äther, Chloroform, Trichloräthylen und Pyridinlösung Polymerisation eintritt. Durch Bestrahlung mit dem kurzwelligen Licht der Quarzquecksilberlampe wird das Dimere vollständig wieder in das monomere Stilben verwandelt. Das Gleichgewicht $2\,C_{14}H_{12} \rightleftarrows C_{28}H_{24}$ ist im langwelligen U.-V.-Licht ganz nach rechts, im kurzwelligen U.-V.-Licht ganz nach links verschoben.

Im Gegensatz zu dem sehr beständigen, nur schwer polymerisierbaren as-Diphenyläthylen $(C_6H_5)_2C : CH_2$[6]), wird das as-Diphenylenäthylen $\begin{matrix}C_6H_4\\ \\C_6H_4\end{matrix}\rangle C : CH_2$[7]), so leicht polymerisiert, daß es nur beim Arbeiten bei künstlichem Licht zu fassen ist. Schon im diffusen Tageslicht wird es in ganz kurzer Zeit in ein hochpolymeres, amorphes, farbloses Pulver verwandelt, aus dem durch Erwärmen der monomere Kohlenwasserstoff zurückgebildet wird. In ätherischer Lösung ist das Diphenylenäthylen auch gegen Belichtung weit weniger empfindlich.

---

[1]) Perkin, J. *1877*, 379; Müller, B. *20*, 1216 (1887); Klages und Allendorff, B. *31*, 1007; Klages, B. *36*, 3588 (1903).

[2]) Perkin, B. *11*, 515 (1878); Klages, B. *36*, 3587, Anm. 2; Stobbe, Z. ang. *35*, 578 (1923).

[3]) Perkin, J. *1877*, 380; Klages, B. *35*, 2640 (1902); Tiffeneau, A. ch. [8], *10*, 157 (1907).

[4]) Angeli und Mole, G. *24*, 128 (1894); Mayer, C. *1914*, II, 475; Puxeddu, C. *1916*, II, 1146; *1920*, III, 279; Ciamician und Silber, B. *42*, 1389 (1909); D. R. P. 70274; Dafert, M. *4*, 623 (1883).

[5]) Ciamician und Silber, B. *35*, 4129 (1902); Stobbe, B. *47*, 2703 (1914); Z. ang. *35*, 578 (1922).

[6]) Hildebrand, Diss., Straßburg 1909.

[7]) Wieland, Reindel und Ferrer, B. *55*, 3313 (1922).

Diolefine. Ein ganz besonderes theoretisches und praktisches Interesse besitzt die Polymerisation der Butadiene, weil hierbei unter geeigneten Bedingungen Produkte entstehen, welche dem natürlichen Kautschuk mehr oder weniger nahestehen.

Die Polymerisation der Butadiene führt je nach den Versuchsbedingungen zu ganz verschiedenen Produkten.

1. Durch Erwärmen auf 60—120° gehen die Butadiene mehr oder weniger leicht in wahre Kautschukarten über (Hofmann und Coutelle[1]), Harries[2])). Isopren liefert hierbei ein mit dem natürlichen Kautschuk im wesentlichen identisches Produkt:

$$\cdot CH_2=\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}-CH=CH_2 \rightarrow -CH_2\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2-CH_2\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2-CH_2\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2-$$

Daneben findet in untergeordnetem Maße, namentlich bei Verwendung von nicht ganz reinem Isopren eine unsymmetrische Aneinanderlagerung der Isoprenmoleküle statt[3]):

$$\cdot CH_2=\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}-CH=CH_2 \rightarrow -CH_2\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2-CH_2\cdot CH:\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}\cdot CH_2-CH_2\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2-$$

Die Polymerisation ist in geringem Grade umkehrbar, insofern bei der trocknen Destillation von Kautschuk neben anderen Produkten kleine Mengen (3—5%) Isopren erhalten werden[4]). Auch beim Erwärmen in Toluol und Xylollösung scheint eine teilweise Depolymerisation einzutreten[5]).

Je niedriger die Polymerisationstemperatur gehalten wird, um so geringer ist die Menge von Nebenprodukten, um so länger aber die Dauer der Polymerisation. Bei 100—110° beträgt die Polymerisationsdauer für Isopren 8—10 Tage, bei 95° 10—14 Tage, bei 60° 4—6 Wochen[6]). Ein geringfügiger Zusatz von Ozoniden oder Peroxyden begünstigt die Polymerisation außerordentlich, so daß die Ausbeute an Kautschuk beim Isopren 80%, beim β,γ-Dimethylbutadien 100% erreicht[7]). Zur Beschleunigung der Polymerisation werden ferner geringe Mengen von Schwefel[8]), Äthylnitrat[9]), Borfluorid[10]) und metallorganische Verbindungen[11]) empfohlen. Ein Zusatz kleiner Mengen Naturkautschuk wirkt nach D. R. P. 248399 und 254371 befördernd auf die Polymerisation ein. Durch Zugabe stickstoffhaltiger oder viskoser Substanzen, wie Eiweiß, Harnstoff, Glycerin usw. sollen die physikalischen Eigenschaften des entstehenden Kautschuks günstig beeinflußt werden[12]).

Die Polymerisation der Butadiene vollzieht sich, wenn auch erheblich langsamer, bereits bei Zimmertemperatur. Am leichtesten polymerisieren sich

---

[1]) D. R. P. 235423; 235686; 250690; 250335.

[2]) Harries, A. *383*, 157 (1911); *395*, 211 (1913); *406*, 173 (1914); Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, Berlin 1919.

[3]) Steimmig, B. *47*, 350, 852; Harries, B. *47*, 573 (1914); *48*, 863 (1915).

[4]) Williams, J. *1860*, 495; Bouchardat, Bl. [2], *24*, 108 (1875); Wallach, A. *227*, 295 (1885); Harries, Kautschukarten, S. 10.

[5]) Harries, Kautschukarten, S. 8. [6]) Harries, A. *383*, 191 (1911).

[7]) D. R. P. 265325; 280197; Franz. Pat. 440173.

[8]) D. R. P. 251370; vgl. dagegen Ostromysslenski, C. 1914, I. 973.

[9]) D. R. P. 301088. [10]) D. R. P. 264925.

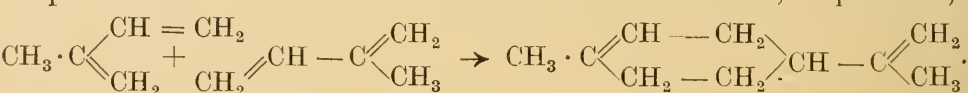
[11]) D. R. P. 254548. [12]) D. R. P. 254548.

die β-substituierten Butadiene, während in α-Stellung eingeführte Alkyle die Polymerisation erschweren[1]). Beim Butadien und Isopren dauert die Autopolymerisation jahrelang[2]), das β,γ-Dimethylbutadien geht dagegen beim Aufbewahren verhältnismäßig leicht in ein weißes, festes, blumenkohlartiges Produkt über[3]). Die unter diesen Bedingungen entstehenden Autopolymerisate enthalten neben den normalen, leicht löslichen Kautschuken vorwiegend unlösliche leicht oxydable Produkte[4]).

2. Beim gelinden Erwärmen mit metallischem Natrium oder Kalium gehen die Butadiene ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten in kautschukartige Produkte über[5]). Am leichtesten erfolgt die Reaktion beim Butadien, das bereits bei Zimmertemperatur polymerisiert wird, während die Polymerisation beim Isopren, β,γ-Dimethylbutadien und Piperylen mehrtägiges Erwärmen auf 60° erfordert. Die erhaltenen Produkte sind chemisch von den normalen Kautschukarten verschieden, da sie sich durch Ozonisierung nicht zu den für diese Verbindungen charakteristischen Oxydationsprodukten abbauen lassen.

Auffallenderweise führt die Polymerisation der Butadiene durch metallisches Natrium in einer Kohlendioxydatmosphäre zu ganz anderen Produkten. Die so erhaltenen Produkte stehen chemisch den normalen Kautschuken nahe, von denen sie sich jedoch durch ihre Unlöslichkeit in organischen Solventien unterscheiden. Vielleicht sind sie mit den Produkten der Autopolymerisation der Butadiene identisch[6]).

3. Bei der Wärmepolymerisation der Butadiene bilden sich neben den normalen Kautschuken und zwar mit steigender Temperatur in zunehmendem Grade, unter Zusammenlagerung von 2 Mol., Derivate des Cyclohexens. Isopren liefert neben anderen isomeren Kohlenwasserstoffen, Dipenten[7]):



Das Phenylbutadien $C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH_2$[8]) verwandelt sich in analoger Weise schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf 250° oder beim Kochen mit Pyridin ausschließlich in einen dimeren Kohlenwasserstoff. Licht begünstigt die Polymerisation.

Noch andersartige Polymerisationsprodukte der Butadiene wurden von Doebner[9]) durch Erhitzen von Säuren der Sorbinsäurereihe $R \cdot CH = CH - CH = CH \cdot CO_2H$ mit entwässertem Baryumhydroxyd erhalten. Sie

[1]) Lebedew, C. *1914*, I, 1406.

[2]) Tilden, B. *25*, Ref. 644; Pickles, Soc. *97*, 1085 (1910); Lebedew, C. *1914*, I, 1406; Harries, B. *47*, 577 (1914).

[3]) Kondakow, J. pr. [2], *64*, 109 (1901); Harries, A. *395*, 213 (1913).

[4]) Holt, Z. ang. *27*, 156 (1914); Harries, Kautschukarten, S. 191.

[5]) Harries, A. *383*, 213 (1911); *395*, 220 (1913); D. R. P. 249868; 280959.

[6]) D. R. P. 287787; Harries, Kautschukarten, S. 190.

[7]) Bouchardat, Bl. 2], *24*, 112 (1875); Wallach, A. *227*, 295 (1885); Lebedew, C. *1914*, I, 1402; Harries, A. *395*, 250 (1913).

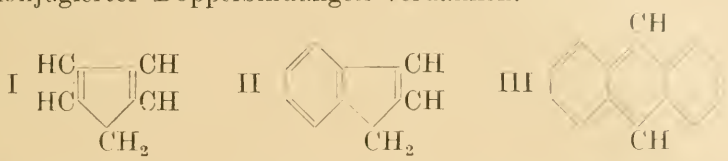
[8]) Liebermann und Rüber, B. *35*, 2697 (1902); Doebner und Staudinger, B. *36*, 4321 (1903); v. d. Heide, B. *37*, 2103 (1904); Rüber, B. *37*, 2272 (1903); Stobbe und Reuß, B. *45*, 3496 (1912); Lebedew, C. *1914*, I, 1407; *1923*, I, 1539; Homologe s. Klages, B. *40*, 1769, 1770, Anm. (1907).

[9]) Doebner, B. *35*, 2129 (1902); Doebner und Staudinger, B. *36*, 4318 (1903); Doebner, B. *40*, 146; Doebner und Schmidt, B. *40*, 148 (1907).

verhalten sich gegenüber Brom und Kaliumpermanganat gesättigt. Ihre Konstitution ist noch unsicher.

Die Allenkohlenwasserstoffe polymerisieren sich beim mehrtägigen Erhitzen auf 140—150° zu verschieden hoch molekularen Produkten. Die Dimeren sind wahrscheinlich Abkömmlinge des Cyclobutans[1]).

Cyclische Diolefine. Die Polymerisationserscheinungen der Butadiene sind nicht auf die acyclischen Verbindungen beschränkt, auch das *Cyclopentadien* (I) und dessen Benzoderivat, das *Inden* (II), sind durch große Polymerisationsneigung ausgezeichnet. Auch das *Anthracen* (III) dürfte seine interessante Polymerisationsfähigkeit dem im mittleren Kern befindlichen System konjugierter Doppelbindungen verdanken.



Das Cyclopentadien[2]) polymerisiert sich schon beim Aufbewahren innerhalb 20—30 Tagen vollständig zum Dicyclopentadien. Die Polymerisation wird durch Licht in geringem Maße begünstigt. Bei hoher Temperatur, oberhalb 100° bilden sich hauptsächlich Polycyclopentadiene. Bei langsamer Destillation zerfällt das Dicyclopentadien bei etwa 160° vollständig in das monomere (vgl. S. 1024). Bei starkem Erhitzen werden auch die Polycyclopentadiene depolymerisiert.

Das Inden[3]) geht langsam beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen oder beim Schütteln mit einigen Prozenten konzentrierter Schwefelsäure in das harzartige, hochmolekulare Parainden über, aus dem sich das Inden durch Destillation nur zum Teil wieder regenerieren läßt. Das dem Dicyclopentadien entsprechende Diinden erhält man nach Weißgerber durch 10—24stündiges Kochen von Inden mit dem gleichen Volumen Eisessig oder gleichen Mengen Inden, Wasser und sirupöser Phosphorsäure.

Setzt man eine kalt gesättigte Lösung von Anthracen[4]) in Benzol oder Xylol dem direkten Sonnenlicht oder dem Licht einer Quecksilberlampe aus, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Abscheidung des Dianthracens in krystallinischer Form. Nach Aufhören der Belichtung verläuft die Reaktion im umgekehrten Sinne

$$2\,C_{14}H_{10} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftharpoons}} C_{28}H_{20}.$$

Temperaturerhöhung begünstigt die Depolymerisation. Wie Anthracen verhalten sich Dimethylanthracen[5]) und Acridin[6]).

---

[1]) Lebedew, C. *1914*, I, 1402; *1911*, II, *1915*; *1912*, I, 1695.

[2]) Stobbe und Reuß, A. *391*, 151 (1912); Stobbe und Dünnhaupt, B. *52*, 1436 (1919).

[3]) Kraemer und Spilker, B. *33*, 2257 (1900); Weger und Billmann, B. *36*, 640 (1903); Weger, Z. ang. *22*, 345 (1909); Weißgerber, B. *44*, 1438 (1911).

[4]) Schmidt, J. pr. [2], *9*, 247 (1874); Elbs, J. pr. [2], *44*, 467 (1891); Orndorff und Cameron, Am. *17*, 658 (1895); Luther und Weigert, Z. ph. C. *51*, 297 (1905); *53*, 385 (1905); Weigert, B. *42*, 855 (1909).

[5]) Orndorff und Megraw, Am. *22*, 152 (1899).

[6]) Orndorff und Cameron, Am. *17*, 680 (1895).

2. Alkohole, Ester, Äther.

Monochloräthylen, Vinylchlorid $CH_2 = CHCl$ und Monobromäthylen $CH_2 = CHBr$, nicht aber Monojodäthylen werden durch das Sonnenlicht, rascher unter der Einwirkung ultravioletter Strahlen, zu festen, teils durchsichtigen, teils porzellanartigen Massen polymerisiert, aus denen die monomeren Formen durch Erhitzen nicht wieder regneriert werden können[1]). Eine Spur Jod verhindert die Polymerisation vollständig, Zusatz von Benzinkohlenwasserstoffen verlangsamt die Polymerisationsgeschwindigkeit. Wie die Monohalogenäthylene verhalten sich die asymmetrischen Dihalogenäthylene $CH_2 = CX_2$[2]). Dagegen besitzen die symmetrischen Dihalogenäthylene, ebenso wie die Propylenmono- und -dihaloide keine Polymerisationsneigung.

Den Vinylhaloiden analog verhalten sich auch andere Ester des hypothetischen Vinylalkohols. So werden Vinylacetat $CH_2 = CH \cdot O \cdot COCH_3$ und Vinylchloracetat durch Belichten oder Erhitzen zu festen, durchsichtigen Massen polymerisiert, die technische Verwendung finden können[3]). Superoxyde, Persäuren und gewisse Metalloxyde, wie Silberoxyd, beschleunigen den Polymerisationsvorgang[4]).

Über die Polymerisation des Vinyläthyläthers und Divinyläthers siehe Wislicenus, A. *192*, 113 (1878); Knorr und Mathes, B. *32*, 741 (1885); Oddo und Mameli, G. *33*. II, 385 (1903).

3. Aldehyde und Ketone.

Die Polymerisationserscheinungen ungesättigter Aldehyde werden im Anschluß an die Aldehydpolymerisationen besprochen (S. 1042).

Vinylalkyl- und *Vinylaryl-ketone* $CH_2 = CH \cdot CO \cdot R$, erleiden schon beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen oder unter der Einwirkung des Lichtes Polymerisation[5]). Neben hochmolekularen, elastischen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Produkten werden in einzelnen Fällen dimere ungesättigte Diketone erhalten, die bei langsamer Destillation quantitativ wieder in die monomeren Ketone zerfallen. Dem aus Vinylmethylketon, Methylenaceton $CH_2 = CH \cdot CO \cdot CH_3$ entstehenden Dimeren wird folgende Konstitutionsformel zugeschrieben: $CH_2 \begin{cases} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO \cdot CH = CH_2 \end{cases}$[6]).

Benzylidenacetophenon[7]) wird durch Einwirkung von wenig konzentrierter Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid, *Cinnamylidenacetophenon*[8]), *Cinnamylidenacetylaceton*[9]) und *Dibenzalaceton*[10]) durch Einwirkung des

---

[1]) Baumann. A. *163*, 312 (1872); Lwow, B. *11*, 1258 (1878); Kutscheroff, B. *14*, 1532 (1881); Ostromysslenski, C. *1912*, I, 1980; 1916, I, 1027, 1068.

[2]) Sawitsch, J. *1860*, 431 (as-Dibromäthylen): Müller, A.-Suppl. *3*, 287 (1864); Baumann, A. *163*, 319 (1872); Denzel, A. *195*, 206 (1879); Biltz, B. *35*, 3527 (1902) (as-Dichloräthylen); Swarts, C. *1909*, II, 1414 (as-Fluorbromäthylen).

[3]) D. R. P. 281687. [4]) D. R. P. 281688.

[5]) Blaise und Maire, Bl. [4], *3*, 270 (1908); Kohler, Am. *42*. 387 (1909).

[6]) D. R. P. 227176, 227177. [7]) Wieland, B. *37*, 1147 (1904).

[8]) Stobbe und Rücker, B. *44*, 869 (1911).

[9]) Ruhemann, Soc. *85*, 1453 (1904).

[10]) Praetorius und Korn, B. *43*, 2744 (1910).

Lichtes, letzteres nur bei Gegenwart von Uranylchlorid, in farblose dimere Verbindungen übergeführt, die wahrscheinlich als Cyclobutanabkömmlinge zu betrachten sind, da sie zum Teil zur α-Truxillsäure (s. u.) abgebaut werden konnten.

4. Säuren und Säureabkömmlinge.

Die *Acrylsäure* selbst scheint nur geringe Polymerisationsneigung zu besitzen[1]). Dagegen verwandelt sich die *Methacrylsäure*[2]) $CH_2 = C(CH_3)CO_2H$ schon beim Aufbewahren, rasch bei der Destillation oder beim Erhitzen auf 130—140°, in eine weiße, porzellanartige Masse, die Polymethacrylsäure, aus der die Methacrylsäure durch Destillation nicht wieder regeneriert werden kann.

Erheblich leichter wie die freien Säuren scheinen sich durchweg deren Ester zu polymerisieren. So gehen Acrylsäuremethylester[3]), noch leichter der Allylester[4]), ferner Methylenmalonester[5]) $CH_2 : C(CO_2R)_2$ und Itaconsäureester[6]) $CH_2 = C\begin{matrix}CO_2R \\ CH_2 \cdot CO_2R\end{matrix}$, teils spontan, teils unter der Einwirkung des Sonnenlichts in durchsichtige, feste Massen über. Nur aus dem polymeren Methylenmalonester läßt sich durch Destillation der monomere Ester regenerieren.

Durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumalkoholat in ätherischer Lösung werden *Acrylsäureester, Crotonsäureester, Aconitsäureester* und *Glutaconsäureester* zu dimolekularen ungesättigten Säureestern polymerisiert (Pechmann[7])), z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2 = CH \cdot CO_2R \\ + \\ CH_2 \\ \| \\ CH \cdot CO_2R\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2 = C \cdot CO_2R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2R\end{matrix} .$$

Zimtsäureester und Dimethylacrylsäureester erleiden keine analoge Umwandlung[8]). Über die Polymerisation von Mono- und Dicarboxyglutaconester durch Piperidin s. Guthzeit, B. *31*, 2753 (1898); *34*, 675 (1901); J. pr. [2] *80*, 393, 408 (1909).

Die ungesättigten Säuren mit zwei Doppelbindungen insbesondere die *β-Vinylacrylsäure* $CH_2 = CH - CH = CH \cdot CO_2H$, *Sorbinsäure* $CH_3 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot CO_2H$ und *Cinnamenylacrylsäure* $C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot CO_2H$ und deren Ester gehen zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur, zum Teil beim Erhitzen auf 250—280° in höher-

[1]) Linnemann, A. *163*, 369 (1872); Caspary und Tollens, A. *167*, 251 (1873); Beilst., III. Aufl., Bd. I, 506, I*, 189.

[2]) Fittig und Engelhorn, A. *200*, 70 (1879); Brown und Walker, A. *274*, 56 (1893); Bischoff und Walden, A. *279*, 110 (1894); Mjöen, B. *30*, 1227 (1897).

[3]) Kahlbaum, B. *13*, 2348 (1880).

[4]) Caspary und Tollens, A. *167*, 250 (1873).

[5]) Zelinsky, B. *22*, 3294 (1889); Perkin, Soc. *73*, 333 (1898).

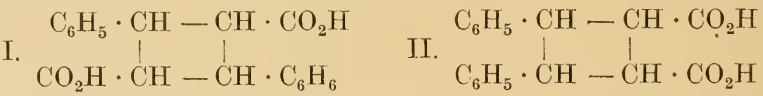
[6]) Anschütz, B. *14*, 2787 (1881); Knops, A. *248*, 202 (1888); Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 336 (1914).

[7]) Pechmann, B. *32*, 2301 (1899); *33*, 3323 (1900); Pechmann und Röhm, *34*, 427 (1901); vgl. Michael, B. *33*, 3766 (1900).

[8]) Kötz, J. pr. [2], *75*, 471 (1907).

molekulare, vollkommen gesättigte und auch gegen oxydierende Agenzien sehr widerstandsfähige Verbindungen über. Konstitution und Molekulargröße dieser Verbindungen sind noch nicht genügend geklärt[1]).

Die Zimtsäuren werden beim Belichten in fester Form oder in Suspension, nicht aber in Lösung zu Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäuren dimerisiert. Hierbei liefern die stereoisomeren Formen der Zimtsäure verschiedene Produkte. Die gewöhnliche trans-Zimtsäure (F. 133°) liefert im Sonnenlicht vornehmlich die *α*-Truxillsäure (I) neben wenig *β*-Truxinsäure (II); aus jeder der drei cis-Zimtsäuren (F. 42°, 58° und 68°) entsteht in erster Linie *β*-Truxinsäure (II), neben wenig *β*-Truxillsäure:

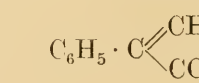


Demgegenüber erfahren die Zimtsäuren bei der Bestrahlung mit dem kurzwelligen Licht der Quarzquecksilberlampe nur eine geringfügige Polymerisation. Ähnlich wie bei den Styrolen (S. 1027) und dem Stilben (S. 1028) werden die dimeren Säuren an der Quarzquecksilberlampe depolymerisiert, wobei jede der beiden Säuren zu derjenigen monomeren Säure aufgespalten wird, aus der sie durch längerwelliges Licht erzeugt wird[2]). Auch bei der Belichtung des truxillsauren Natriums in wässeriger Lösung mit der Quecksilberlampe erfolgt teilweise Depolymerisierung[3]).

In geringfügigem Umfange findet eine Polymerisation der Zimtsäure auch beim Kochen in Äthylenbromid oder beim Erhitzen mit Wasser auf 160° statt[4]). Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck, oder durch längeres Erhitzen in Naphthalinlösung werden die dimeren Zimtsäuren zur monomeren trans-Zimtsäure gespalten[5]); vgl. auch Bd. II, S. 1027.

Der Zimtsäure ähnlich verhalten sich die *β-Methylzimtsäure*[6]), *β-Methylcumarsäure*[7]), *Cumarin*[8]), *Cinnamylidenessigsäure*[9]), *Cinnamylidenpropionsäure*[10]), *Cinnamylidenmalonsäure*[11]), *Cinnamylidencyanessigester*[12]) und *Cinnamylidenbenzylcyanid*[13]). Außer durch Erhitzen für sich oder in Naphthalinlösung können die dimeren Formen dieser Verbindungen, die ebenfalls als Cyclobutanderivate zu betrachten sind, zum Teil durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen in Eiswasser in die monomeren Formen zurückverwandelt werden[14]).

Demgegenüber verläuft die Polymerisation der *Atropasäure*



---

[1]) Doebner, B. *35*, 2129 (1902).

[2]) Literatur s. Bd. II, S. 1027; Stobbe, Z. ang. *35*, 578 (1922); Stobbe und Steinberger, B. *55*, 2225 (1922).

[3]) Stoermer und Förster, B. *52*, 1263 (1919).

[4]) Stobbe, B. *52*, 671 (1919).

[5]) Stobbe, B. *52*, 1021.

[6]) Stoermer und Förster, B. *52*, 1263 (1919).

[7]) Bertram und Kürsten, J. pr. [2], *51*, 322 (1895); Stroem, B. *37*, 1383 (1904).

[8]) Ciamician und Silber, B. *35*, 4130 (1902); *47*, 642 (1914).

[9]) Stobbe, B. *45*, 3399 (1912); Riiber, B. *46*, 335 (1913).

[10]) Macleod, Am. *44*, 331 (1910).

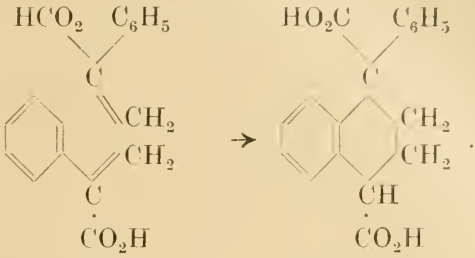
[11]) Riiber, B. *35*, 2411 (1902).

[12]) Reimer, Am. *45*, 417 (1911).

[13]) Stobbe, B. *45*, 3396 (1912).

[14]) Macleod, Am. *44*, 337 (1910).

beim Erhitzen für sich auf 140° oder durch längeres Kochen mit Wasser in ganz anderer Richtung. Die hierbei entstehenden, stereoisomeren α- und β-Isatropasäuren sind nach den neuesten Untersuchungen[1]) als hydrierte Phenyl-naphthalin-carbonsäuren aufzufassen, deren Bildung durch folgende Formeln wiedergegeben ist:



Aus den Isatropasäuren wird die Atropasäure durch Erhitzen nicht wieder regeneriert.

Abweichend von der Zimtsäure werden die *Zimtsäureester*[2]) unter der Einwirkung von Licht und Wärme zu anscheinend hochmolekularen, sehr schwer löslichen, gegen chemische Eingriffe sehr widerstandsfähigen Verbindungen polymerisiert, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Durch Destillation liefern diese Polymeren ziemlich glatt die Zimtsäureester zurück.

5. Ketene[3]).

Der stark ungesättigte Charakter der Ketene, dem diese Körperklasse ihre außerordentliche Reaktionsfähigkeit verdankt, äußert sich auch in der großen Neigung dieser Verbindungen zur Polymerisation. Hierbei entstehen im allgemeinen unter Zusammenschluß zweier Moleküle Abkömmlinge des 1,3-Diketocyclobutans, z. B.:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C = CO \\ \quad + \\ OC = C(CH_3)_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2C - CO \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ OC - C(CH_3)_2.\end{array}$$

Die Neigung zur Polymerisation ist bei den einzelnen Ketenen sehr verschieden. Am leichtesten polymerisieren sich die Aldoketene $R \cdot CH = CO$, sogar in verdünnten Lösungen, so daß sie bisher nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnten. Bei den Ketoketenen nimmt die Neigung zur Polymerisation von dem Dimethylketen zum Diphenylenketen hin ab. Dimethylketen polymerisiert sich schon bei Zimmertemperatur innerhalb 1—2 Stunden, Diäthylketen erst nach einigen Wochen, Phenylmethylketen nach einigen Monaten und Diphenylketen ist in ganz reinem Zu-

---

[1]) Fittig und Wurster, A. *195*, 148 (1879); Fittig, A. *206*, 34 (1881); Liebermann, B. *28*, 137 (1895); Michael und Bucher, Am. *20*, 117 (1898); Smith, C. *1919*, I, 834.

[2]) Liebermann, B. *22*, 2251 (1889); Liebermann und Zsuffa, B. *44*, 841 (1911); Liebermann und Kardos, B. *46*, 1055 (1913); Liebermann, Mühle und Kardos, B. *48*, 1645 (1915).

[3]) Literatur s. Staudinger, die Ketene (Stuttgart 1912), S. 38—38; Schroeter, B. *49*, 2697 (1916); *53*, 1917 (1920); Staudinger und Hirzel, B. *50*, 1024 (1917); *53*, 1085 (1914); Dieckmann und Wittmann, B. *55*, 3331 (1922).

stande noch nach Monaten unverändert. Vom Diphenylenketen endlich konnte bisher kein Polymerisationsprodukt erhalten werden.

Ähnliche Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der Depolymerisierbarkeit der Keten-polymerisationsprodukte.

Diäthyl-diketo-cyclobutan-dicarbonsäureester geht schon beim Destillieren unter 15 mm Druck bei 200° in den Äthylketen-carbonsäureester über, Tetraphenyl-diketo-cyclobutan entpolymerisiert sich vollständig beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. Das Tetramethyl-diketo-cyclobutan und das Diphenyl-dimethyl-diketo-cyclobutan lassen sich nur so glatt in die monomeren Ketene verwandeln, daß man ihre verdünnten Dämpfe über eine elektrische, zum Glühen erhitzte Platinspirale leitet.

6. Heterocyclische Verbindungen.

Pyrrol geht bei kurzer Einwirkung von 20%iger Salzsäure in das krystallinische *Tripyrrol* über, aus dem sich das Pyrrol nicht in glatter Weise regenerieren läßt[1]). Dagegen geben die alkylierten Pyrrole, wie *Isopropylpyrrol*[2]), *α,β-Dimethylpyrrol*[3]), *α,β′-Dimethyl-β-äthylpyrrol* und das *α,α,β-Trimethyl-β-äthylpyrrol*[4]) beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der monomeren Verbindungen, sowie schon beim längeren Kochen mit Pikrinsäure, dimolekulare Verbindungen, die sich beim Erhitzen, zum Teil schon bei der Destillation mit Wasserdampf zu den monomeren Verbindungen depolymerisieren.

In ähnlicher Weise wurde das *Indol*[5]) durch längere Einwirkung verdünnter Salzsäure oder kurze Einwirkung konzentrierter Säuren, sowie durch Erhitzen mit wässeriger Phosphorsäure zu einem *Diindol* bez. *Triindol* polymerisiert. Letzteres schmilzt bei 167° und liefert bei der Destillation das Indol quantitativ zurück.

Bei den *Tetrahydropyridinen*[6]), den *Dihydrochinolinen*[7]) und *Dihydrocinnolinen*[8]) verläuft die Polymerisation so leicht, das man bei ihrer Darstellung stets die dimolekularen Verbindungen erhält.

Cumaron[9]) neigt nur in geringem Grade zur freiwilligen Polymerisation. Dagegen wird es durch Behandlung mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, oder anderen sauer reagierenden Mitteln, wie $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$, zu einem amorphen harzähnlichen Produkte, dem Paracumaron, polymerisiert, das je nach der Temperatur, bei der die Polymerisation vorgenommen wird, das 4- oder 8fache Molekulargewicht besitzt. Das Paracumaron wird betriebsmäßig bei der Schwerbenzolwäsche, natürlich verunreinigt mit Parainden und geringen Mengen anderer Körper gewonnen, und findet als Cumaronharz, als Grund-

[1]) Dennstedt und Voigtländer, B. *27*, 476 (1894); D. R. P. 125489; Tscheinzew, C. *1916*, I, 1246. [2]) Dennstedt, B. *21*, 3429 (1888); *22*, 1924 (1889).
[3]) Piloty und Wilke, B. *45*, 2586 (1912).
[4]) H. Fischer, B. *48*, 401 (1915).
[5]) Keller, B. *46*, 726 (1913); Scholtz, B. *46*, 1084, 1088 (1913); Oddo, G. *43*, I, 388 (1913). [6]) Lellmann und Schwaderer, B. *22*, 1318 (1889).
[7]) Königs, B. *14*, 99 (1881); Lellmann, B. *22*, 1339 (1889); Ahrens, Z. El. *2*, 580 (1896); Heller, B. *44*, 2106 (1911); *47*, 2893 (1914); vgl. Hantzsch, A. *215*, 46 (1882). [8]) Eigene Beobachtung.
[9]) Kraemer und Spilker, B. *33*, 2257 (1900); Störmer, A. *312*, 243 (1900); Weger, Z. ang. *22*, 391 (1909).

stoff für Lacke und andere Anstrichmittel weitgehende Verwendung. Bei der destruktiven Destillation des Cumaronharzes bei 300—350° entstehen neben etwa 50% Cumaron zahlreiche andere Verbindungen, hauptsächlich Phenole.

Das intensiv gelb gefärbte *Diphenyl-benzofurfuran*[1]) $C_6H_4 \begin{matrix} C - C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C - C_6H_5 \end{matrix}$ wird durch Belichtung leicht in das farblose Dimere verwandelt.

II. Verbindungen mit einer C≡C-Gruppe.

Über die Polymerisation des Acetylens zu Benzol beim Durchleiten durch glühende Röhren siehe unter Pyrokondensationen.

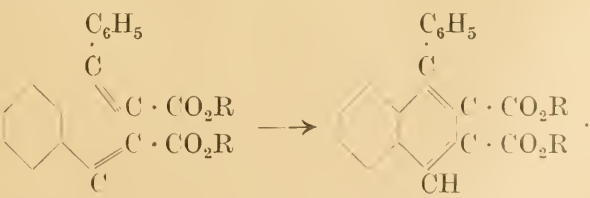
Weit leichter wie das Acetylen selbst polymerisieren sich einige seiner Substitutionsprodukte. So verwandelt sich *Monobromacetylen*[2]) $CH \equiv CBr$ am Licht im Laufe eines Monats in ein curcumafarbenes Pulver, das zum kleinen Teil aus 1,3,5-Tribrombenzol (10%), zur Hauptsache aus unlöslichen, unter Zersetzung schmelzenden Produkten besteht.

Eine wässerige Lösung von *Propiolsäure*[3]) $CH \equiv C \cdot CO_2H$ scheidet im Sonnenlicht im Laufe einiger Wochen prismatische Krystalle von Trimesinsäure ab.

Methylacetylen[4]) (Allylen) und noch leichter das *Dimethylacetylen*[5]) gehen unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in Mesitylen bez. Hexamethylbenzol über. Schüttelt man beispielsweise Dimethylacetylen mit Schwefelsäure (3 : 1) bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich alsbald das Hexamethylbenzol in reiner, krystallinischer Form ab.

Dibromacetylen, Jodpropiolsäure und Acetylendicarbonsäure zeigen kein merkliches Polymerisationsvermögen[6]).

Sehr eigenartig verläuft die Polymerisation der *Phenylpropiolsäure*[7]) und ihrer Derivate und Substitutionsprodukte. Es entstehen in sehr glatter Reaktion unter Wanderung eines Kernwasserstoffatoms *1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäure* bez. deren Derivate:



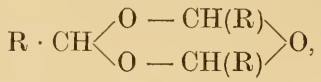
[1]) Guyot und Catel, Bl. [3], *35*, 1129 (1906).
[2]) Ssabanejew, B. *18*, Ref. 374 (1885).
[3]) Baeyer, B. *19*, 215 (1886).
[4]) Fittig und Schrohe, B. *8*, 17, 367 (1875); Michael, J. pr. [2] *60*, 439 (1899).
[5]) Almedingen, B. *14*, 2073 (1881).
[6]) Michael, J. pr. [2], *60*, 439 (1899).
[7]) Lanser, B. *32*, 2481 (1899); Michael und Bucher, Am. *20*, 93 (1898); *30*, 1244 (1908); Pfeiffer und Möller, B. *40*, 3839 (1907); vgl. Ruhemann und Merriman, Soc. *87*, 1389 (1905).

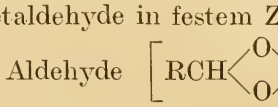
Beim Phenylpropiolsäureester erfolgt diese Polymerisation beim 10- bis 12stündigem Erhitzen auf 210° zu etwa 40%. Phenylpropiolsäure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder beim Digerieren mit Phosphoroxychlorid das Anhydrid der Phenylnaphthalindicarbonsäure in nahezu quantitativer Ausbeute.

III. Verbindungen mit einer oder mehreren C=O-Gruppen.

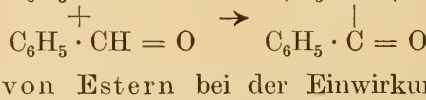
1. Aldehyde.

Die Aldehyde sind durch ein ganz außerordentliches Polymerisationsvermögen ausgezeichnet. Sie bilden im allgemeinen zwei Reihen von Polymerisationsprodukten, die trimolekularen Paraldehyde, denen folgende allgemeine Konstitutionsformel zuzuschreiben ist



und die Metaldehyde, über deren Molekülgröße noch keine völlige Sicherheit besteht. Je nach dem angewandten Lösungsmittel erhält man für das Molekulargewicht der Metaldehyde Zahlen, welche zwischen dem dreifachen und sechsfachen der für die monomolekularen Aldehyde berechneten Werte liegen[1]). Es scheint, daß die Metaldehyde in festem Zustande hochpolymere bez. stark assoziierte dimere Aldehyde  darstellen, die sich je nach dem angewandten Lösungsmittel mehr oder minder weit zu den dimeren Formen depolymerisieren[2]). Zu den Metaldehyden sind bei dieser Auffassung auch die hochmolekularen Polymeren des Formaldehyds, der Paraformaldehyd und die Polyoxymethylene, sowie die amorphen, schwerlöslichen Produkte zu zählen, die sich bei der Polymerisation einiger halogenierter Aldehyde, wie Mono- und Dichloracetaldehyd, Chloral, Dichlorbromacetaldehyd, und α,β-Dibrompropionaldehyd neben den krystallinischen Paraldehyden bilden.

Als Polymerisationen der Aldehyde in weiterem Sinne können zwei Reaktionen aufgefaßt werden, die letzten Endes ebenfalls auf eine Aneinanderlagerung zweier Carbonylgruppen unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms hinauslaufen. Es sind dies die Benzoinbildung aromatischer Aldehyde:



und die Bildung von Estern bei der Einwirkung von Natrium- bez. Aluminium-alkoholaten auf Aldehyde (*Cannizzarosche Reaktion*[3])):

---

[1]) Friedel, Bl. [3], *9*, 384 (1893); Hanriot und Oeconomides, A. ch. [5], *25*, 227 (1882); Troeger, B. *25*, 3316 (1892); Orndorff und White, Am. *16*, 50 (1894); Orndorff und Balcom, Am. *16*, 648; Burstyn, M. *23*, 731 (1902).

[2]) Hantzsch und Oechslin, B. *40*, 4341 (1907).

[3]) Claisen, B. *20*, 646 (1887); Tischtschenko, C. *1906*, II, 1309, 1552; J. pr. [2], *86*, 322 (1912).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH = O \\ + \\ O = CH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C = O \\ | \\ O - CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix} .$$

Beide Reaktionen gehören zu den kondensierenden Polymerisationsprozessen (S. 1014) und werden an anderer Stelle dieses Buches besprochen.

Paraldehyde. Außer bei den hochmolekularen Aldehyden mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen erfolgt die Polymerisation der Aldehyde bei gewöhnlicher Temperatur nicht spontan[1]), sondern wird erst durch kleine Mengen katalytisch wirkender Stoffe, wie H_2SO_4, HCl, SO_2[2]), $CaCl_2$, $ZnCl_2$ u. a.[3]), ausgelöst, vollzieht sich dann aber mit großer Geschwindigkeit. Als allgemeines Beispiel für die Gewinnung der Paraldehyde diene die

Darstellung von Parapropionaldehyd[4]). In trocknen Propionaldehyd, welcher durch eine Kältemischung sorgfältig gekühlt ist, leitet man so lange völlig trockne Salzsäure ein, bis die Temperatur des Aldehyds rasch steigt, was nach ungefähr 10 bis 15 Sek. der Fall ist. Hierauf läßt man den Aldehyd 4—5 Stunden in der Kältemischung stehen[5]). Dann wird mit kalter Sodalösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Außer einem geringen Vorlauf an monomerem Aldehyd geht fast alles zwischen 169—171° über. Ausbeute 80%.

Paraldehyde sind vom Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd[6]), Isobutyraldehyd[7]), Isovaleraldehyd[8]), Methyläthylacetaldehyd[9]), Önanthaldehyd[10]), Phenylacetaldehyd[11]) und einigen höher molekularen Aldehyden[12]) dargestellt worden. Über den Paraldehyd des Formaldehyds, das *Trioxymethylen*, s. Pratesi, G. *14*, 139 (1884); B. *17*, Ref. 566 (1884); Auerbach und Barschall, C. 1907, II, 1735; Dunlop, Soc. *105*, 1155 (1914).

Auch die halogensubstituierten Aldehyde, wie Chloracetaldehyd[13]), Dichloracetaldehyd[14]), β-Chlorpropionaldehyd[15]), Dibromacetaldehyd[16]), α,β-Dibrompropionaldehyd[17]) lassen sich in gleicher Weise in Paraldehyde überführen. Die Polymerisation erfolgt bei diesen Aldehyden infolge geringfügiger Abspaltung von Halogenwasserstoff bisweilen spontan.

Die Paraldehyde stellen bei Zimmertemperatur teils flüssige, teils niedrig schmelzende Verbindungen von großer Krystallisationsfähigkeit und charakteristischem Geruch dar. Abgesehen von Paracetaldehyd und Para-

[1]) Blaise und Guérin, Bl. [3], *29*, 1208 (1903); Le Sueur, Soc. *87*, 1890 1905); vgl. Troeger, B. *25*, 3317 (1892); Kekulé und Zincke, A. *162*, 142 (1872).

[2]) Kekulé und Zincke, A. *162*, 143 (1872).

[3]) Vgl. Hollmann, Z. ph. C. *43*, 130 (1902); Turbaba, Z. ph. C. *38*, 505 (1901).

[4]) Orndorff, Am. *12*, 353 (1890); Orndorff und Balcom, Am. *16*, 646 (1894).

[5]) Manche Paraldehyde scheiden sich dabei fest aus und können durch Waschen mit Wasser und Abpressen zwischen Fließpapier gereinigt werden (Fossek, M. *2*, 614 (1881)).

[6]) Francke und Wozelka, M. *33*, 351 (1912).

[7]) Fossek, M. *2*, 614 (1881); Franke und Kohn, M. *19*, 354 (1898).

[8]) Franke und Wozelka, M. *33*, 349 (1912).

[9]) Neustädter, M. *27*, 897 (1906).

[10]) Franke und Wozelka, M. *33*, 355 (1912).

[11]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 280 (1914).

[12]) Bagard, Bl. [4], *1*, 351, 358 (1907); Blaise und Guérin, Bl. [3], *29*, 1203 (1903); Le Sueur, Soc. *87*, 1890 (1905).

[13]) Natterer, M. *3*, 461 (1882).

[14]) Jacobson, B. *8*, 88 (1875).

[15]) Grimaux und Adam, Bl. [2], *36*, 23 (1881).

[16]) Pinner, A. *179*, 72 (1875).

[17]) Henry, B. *7*, 1113 (1874); Linnemann und Paul, B. *8*, 1097 (1875); Grimaux und Adam, Bl. [2], *36*, 136 (1881).

propionaldehyd lassen sie sich nicht ohne mehr oder weniger weitgehende Depolymerisation bei gewöhnlichem Druck destillieren. Im Vakuum sieden sie unzersetzt.

Entsprechend der obigen Formulierung zeigen die Paraldehyde nicht die typischen Reaktionen der Aldehyde. Sie reduzieren nicht ammoniakalische Silberlösung oder Fehlingsche Lösung, färben nicht fuchsinschweflige Säure (empfindliche Probe auf Abwesenheit monomerer Aldehyde) und werden durch Alkalien nicht verharzt. Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Ammoniak und Natriumbisulfit liefern sie keine Kondensationsprodukte.

Bei Anwendung solcher Reagenzien, welche die Depolymerisation der Paraldehyde bewirken (s. u.), entstehen dagegen Derivate der monomeren Aldehyde. So liefert der Paracetaldehyd bei der Einwirkung von PCl_5 Äthylidenchlorid, mit Alkohol und Salzsäure Monochlor-äthyläther[1]), mit Chlor Chloral usw. Überhaupt können die Paraldehyde bei vielen Reaktionen an Stelle der wegen ihrer Flüchtigkeit und leichten Oxydierbarkeit viel unbequemeren, monomeren Aldehyde verwandt werden[2]).

Nur bei Einhaltung ganz bestimmter Reaktionsbedingungen, namentlich bei Vermeidung höherer Temperaturen, erhält man Derivate der Paraldehyde. So geht Paraisobutyraldehyd bei der Einwirkung von Brom in der Kälte (—5°) glatt in Parabrom-isobutyraldehyd über[3]).

Die Polymerisation der Aldehyde zu den Paraldehyden ist umkehrbar, d. h. es besteht zwischen monomerem und polymerem Aldehyd ein von der Natur des Aldehyds, der Temperatur und dem eventuell zugesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittel abhängiges Gleichgewicht, derart, daß mit steigender Temperatur und Verdünnung der Gehalt an monomerem Aldehyd zunimmt[4]). Wie die Polymerisation, so verläuft auch die Depolymerisation bei niederen Temperaturen nicht spontan, sondern bedarf katalytischer Beschleunigung, wozu die gleichen Stoffe benutzt werden können, die die Polymerisation hervorrufen.

Wegen der leichten Rückverwandlung in die monomeren Aldehyde eignen sich die Paraldehyde zur Reindarstellung der Aldehyde häufig weit besser, als die Bisulfitverbindungen, da es sich oft um Trennung von Ketonen von gleichem Siedepunkt handelt.

So kann der Isobutyraldehyd von dem bei der Oxydation des Isobutylalkohols gleichzeitig gebildeten Aceton nur durch Überführung in den krystallinischen Paraldehyd getrennt werden[5]).

Darstellung von Acetaldehyd aus Paraldehyd. 500 ccm Paraldehyd werden mit 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, und der Acetaldehyd unter Verwendung eines gut wirkenden Destillationsaufsatzes, z. B. eines Hempelschen Siederohres oder eines mit Wasser von 23—25° gespeisten Kühlrohres aus dem Wasserbad abdestilliert[6]). Es ist ratsam, den Aldehyd nicht bis zum letzten Tropfen abzudestil-

[1]) Kekulé und Zincke, A. *162*, 145 (1872).

[2]) Geuther, Z. f. Ch., S. 32; Pinner, A. *179*, 24, 72 (1875); Friedrich, A. *206*, 251 (1881).

[3]) Franke, M. *21*, 205 (1900); A. *351*, 421 (1907).

[4]) Turbaba, Z. ph. C. *38*, 505 (1901); Hollmann, Z. ph. C. *43*, 129 (1902).

[5]) Fossek, M. *2*, 614 (1881); Franke und Kohn, M. *19*, 354 (1898).

[6]) Die Verwendung eines Aufsatzes ist deshalb erforderlich, weil das Gleichgewicht zwischen Paraldehyd und Acetaldehyd bei 42°, dem Siedepunkt des Gemisches, 53,4 Mol.-Proz. Paraldehyd und 46,6 Mol.-Proz. Acetaldehyd beträgt und der absiedende Dampf noch 1,5 Mol.-Proz. Paraldehyd enthält; Hollmann, Z. ph. C. *43*, 132, 141 (1902).

lieren, da hierbei gelegentlich aus unbekannter Ursache ziemlich heftige Explosionen beobachtet worden sind.

Bei den Paraldehyden höher molekularer Aldehyde, z. B. dem Triisobutyraldehyd ist etwa 1stündiges Erwärmen mit der Schwefelsäure auf dem Wasserbad vor der Destillation zu empfehlen.

Bei der Depolymerisation halogenierter Paraldehyde ist wegen des bei der Destillation stets in geringer Menge entstehenden Halogenwasserstoffs der Zusatz eines Katalysators nicht erforderlich. Um in diesen Fällen eine Rückverwandlung der monomeren Aldehyde in die Paraldehyde durch evtl. mitgerissenen Halogenwasserstoff zu vermeiden, läßt man die Aldehyddämpfe über mit entwässertem Kupfersulfat imprägnierten Bimsstein streichen[1]).

Metaldehyde. Die Metaldehyde entstehen neben den Paraldehyden, wenn die Polymerisation der Aldehyde bei Temperaturen unterhalb 0° ausgeführt wird, jedoch stets nur in geringer Menge (in keinem Falle über 2%). Sie bilden lange, seidenglänzende Nadeln von ziemlich hohem Schmelzpunkt, in organischen Lösungsmitteln sind sie im allgemeinen sehr schwer löslich und scheiden sich daher im Verlaufe des Polymerisationsprozesses in fester Form ab. Metaldehyde sind bisher vom Acetaldehyd[2]), Propionaldehyd[3]), n-Butyraldehyd[4]), Önanthaldehyd[5]), Hexahydrobenzaldehyd[6]) und Phenylacetaldehyd[7]) erhalten worden.

Auch die Metaldehyde zeigen keine Aldehydreaktionen und lassen sich, im allgemeinen sogar noch leichter als die Paraldehyde, zu den monomeren Aldehyden depolymerisieren.

Zu den Metaldehyden gehören, wie bereits oben (S. 1038) hervorgehoben, auch die hochmolekularen, amorphen Polymerisationsprodukte der halogenierten Aldehyde[8]), sowie die wichtigsten Polymerisationsprodukte des Formaldehyds, der *Paraformaldehyd* und die *Polyoxymethylene*.

Darstellung von Polyoxymethylen (sog. Trioxymethylen[9]). Man versetzt eine 40%ige Formalinlösung mit ¼ seines Volumens konzentrierter Schwefelsäure. In einem Tage ist die Polymerisation beendet, man saugt ab, wäscht mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser und trocknet über Schwefelsäure.

Durch Erhitzen wird das Polyoxymethylen zu monomolekularem Formaldehyd depolymerisiert.

Darstellung von monomolekularem Formaldehyd[10]). Man bringt in ein Reagensglas von schwer schmelzbarem Glase etwa 10 g Polyoxymethylen: dasselbe ist zur Vermeidung von Verstopfungen durch ein kurzes, weites Ableitungsrohr mit einem an der

[1]) Schlotterbeck, B. *42*, 2569f. (1909); Natterer, M. *3*, 460 (1882).

[2]) Kekulé und Zincke, A. *162*, 145 (1872); Hollmann, Z. ph. C. *43*, 132 (1902).

[3]) Kekulé und Zincke, A. *162*, 146 (1872); Orndorff und White. Am. *12*, 353 (1890). [4]) [5]) Franke und Wozelka, M. *33*, 350, 355 (1912).

[6]) Wallach, A. *347*, 336 (1906); Zelinsky und Gutt, B. *40*, 3052 (1907).

[7]) Stobbe und Lippold, J. pr. [2], *90*, 277 (1914).

[8]) Natterer, M. *3*, 459 (1882) (Chloracetaldehyd); Paternò, J. *1868*, 480 (Dichloracetaldehyd); Kolbe, A. *54*, 183 (1885); Boeseken und Schimmel, R. *32*, 112 (1913) (Chloral); Jacobsen und Neumeister, B. *15*, 600 (1882) (Dichlorbromacetaldehyd).

[9]) Cambier und Brochet, C. r. *119*, 607 (1894); Vanino und Seemann, P. C. H. *45*, 737 (1904); Auerbach und Barschall, C. *1907*, II, 1734.

[10]) Kekulé, B. *25*, 2435 (1892); Harries, B. *34*, 635 (1901); Delépine, A. ch. [7], *15*, 531 (1908); Ziegler B. *54*, 738 (1921).

Biegung bauchig erweitertem U-Rohr verbunden, dessen untere Hälfte sich in einer Schale, die mit ca. 300 ccm flüssiger Luft angefüllt ist, befindet. Erhitzt man allmählich von vorn nach hinten, so verflüchtigt sich der Paraformaldehyd innerhalb weniger Minuten und kondensiert sich in der U-Röhre zu einer weißen Krystallmasse, die beim Erwärmen zu einer milchigen Flüssigkeit schmilzt. Von der milchigen Trübung kann man den Aldehyd leicht durch Filtration durch ein kleines Faltenfilter befreien. Mischbar mit abgekühltem Äther, Benzol und Chloroform. Die Polymerisation des flüssigen Formaldehyds beginnt bei —20°, wobei sich der Aldehyd rasch, aber ruhig, in eine feste weiße Masse verwandelt.

Abweichend von obigen Aldehyden verhält sich das Acrolein. Auch in völlig reinem Zustande, bei Licht- und Luftabschluß polymerisiert es sich bisweilen, ohne erkennbare Ursache, innerhalb einer Stunde zu einer amorphen, weißen Masse, dem sog. Disacryl, aus dem das Acrolein durch Erhitzen nicht regeneriert werden kann[1]).

Durch Verunreinigungen unbekannter Natur, wie sie im Acrolein enthalten sind, wird der Prozeß außerordentlich beschleunigt. Auch Licht und Wärme sowie geringe Mengen von Sauerstoff befördern die Polymerisation. Unreine Acroleinpräparate polymerisieren sich bisweilen zu einem amorphen, durchsichtigen, in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Harz. Über die Darstellung haltbarer Acroleinpräparate s. S. 1022.

Das sog. *Metacrolein*, der dem Paraldehyd entsprechende trimolekulare Aldehyd, entsteht nicht durch Polymerisation des Acroleins, sondern aus polymerem Chlorpropionaldehyd durch Entziehung von HCl. Beim Erhitzen auf 170° oder durch Erwärmen mit mäßig konzentrierten Mineralsäuren depolymerisiert er sich zu Acrolein[2]).

Über die Photopolymerisation des *Benzaldehyds* und *Zimtaldehyds* s. Ciamician und Silber, B. *42*, 1386 (1909); *44*, 1558, 1560 (1911).

2. Dialdehyde.

Die Neigung zur Polymerisation ist bei den Dialdehyden noch größer als bei den Monoaldehyden. Die niederen Glieder, Glyoxal, Succindialdehyd, Glutardialdehyd[3]) polymerisieren sich selbst bei tiefen Temperaturen schon nach kurzer Zeit. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Haltbarkeit der monomeren Formen im allgemeinen zu[4]); nur der Korksäuredialdehyd[5]) bildet eine Ausnahme, indem er sich auch in reinem Zustande schon innerhalb ½ Stunde zu einer kautschukartigen Masse polymerisiert.

Die polymeren Dialdehyde bilden, wie bereits S. 1016 betont, ein typisches Beispiel für die sog. Molekülaggregate. Daher auch das Auftreten zahlreicher, meist schlecht definierter Polymerisationsprodukte — vom Succindialdehyd werden allein fünf verschiedene Polymere beschrieben[6]) —, deren Verschiedenheit auf die mehr oder minder große Zahl von Einzelmolekülen in diesen Molekülkomplexen zurückzuführen ist. In Lösung zerfallen diese

[1]) Redtenbacher, A. *47*, 141 (1843); Brühl, B. *12*, 317 (1879); Wöhlk, J. pr. [2], *61*, 202 (1900); Moureu, und Dufraisse, C. *1923*, III, 194.

[2]) Geuther und Cartmell, A. *112*, 8 (1859); Grimaux und Adam, Bl. [2]. *36*, 24 (1881). [3]) Harries und Tank, B. *41*, 1702 (1908).

[4]) Wohl und Schweitzer, B. *39*, 895 (1907).

[5]) Baeyer, B. *30*, 1963 (1897); v. Braun und Danziger, B. *46*, 103 (1913).

[6]) Harries, B. *35*, 1186 (1902).

Molekülaggregate mehr oder weniger vollständig in die Einzelmoleküle, sie zeigen daher alle typischen Additions- und Kondensationsreaktionen der monomeren Aldehyde[1]).

Auch durch Erhitzen lassen sich die polymeren Dialdehyde zu den monomeren Formen depolymerisieren. Da aber die Polymerisation der Dialdehyde durch sehr geringe Mengen Wasser außerordentlich beschleunigt wird[2]), ist es notwendig, von möglichst wasserfreien Polymerisationsprodukten auszugehen[3]).

Zur Darstellung des monomeren Glyoxals destilliert man das Polyglyoxal zweckmäßig unter Zusatz von P_2O_5[4]), bei der Darstellung des Methylglyoxals läßt man die Dämpfe der monomeren Verbindung über Chlorcalcium streichen[5]).

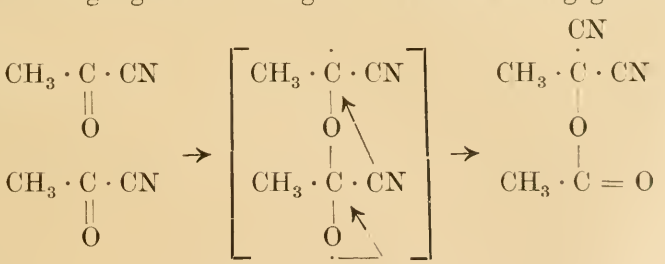
Noch leichter als die gesättigten Dialdehyde polymerisiert sich der Maleindialdehyd[6]).

3. Ketone.

Die Ketone zeigen, falls sie nicht noch eine zweite ungesättigte Gruppe enthalten, keine Neigung zur Polymerisation. Nur vom *Methyl-acetyl-carbinol* $CH_3 \cdot CH(OH)CO \cdot CH_3$[7]) und vom *Diacetyl* $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$[8]) werden polymere Formen beschrieben.

4. Säurecyanide, α-Ketonsäurenitrile.

Säurecyanide gehen beim Aufbewahren oder beim Behandeln mit festem Ätzkali oder metallischem Natrium in dimere Verbindungen über[9]), die durch die Untersuchungen von Brunner[10]) als acylierte Nitrile von Tartronsäurehomologen erkannt worden sind. Der nicht reversible Polymerisationsvorgang kann in folgender Weise wiedergegeben werden:



Analog dürfte auch das aus Benzoylcyanid und Natrium, sowie durch Einwirkung wasserfreier Blausäure auf Benzoylchlorid in Pyridinlösung entstehende *Bisbenzoylcyanid*[11]) zu formulieren sein. Über das Trisbenzoylcyanid s. Nef, A. *287*, 303 (1895); Diels und Stein, B. *40*, 1655 (1907).

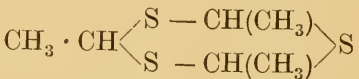
---

[1]) Harries, B. *35*, 1186 (1902); Harries und Temme, B. *40*, 169 (1907).
[2]) Harries und Temme, B. *40*, 168 (1907).
[3]) Harries, B. *46*, 294 (1913). [4]) Harries u. Temme, B. *40*, 166 (1907).
[5]) Meisenheimer, B. *45*, 2635 (1912). [6]) Wohl u. Mylo, B. *45*, 1746 (1912).
[7]) Pechmann und Dahl, B. *23*, 2423 (1890); Diels und Stephan, B. *40*, 4338 (1907). [8]) Diels und Jost, B. *35*, 3290 (1902).
[9]) Hübner, A. *120*, 334 (1861); *124*, 315 (1862).
[10]) Brunner, M. *15*, 770 (1894).
[11]) Wache, J. pr. [2], *39*, 260 (1889); Claisen, B. *31*, 1024 (1898); Diels und Pillow, B. *41*, 1893 (1908).

IV. Verbindungen mit einer C=S-Gruppe.

1. Thioaldehyde.

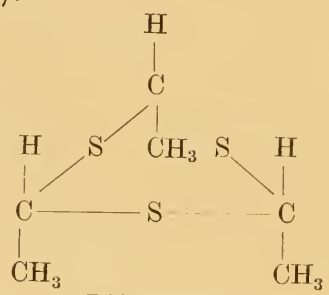
Noch leichter wie die Aldehyde polymerisieren sich die Schwefelabkömmlinge derselben, die Thioaldehyde, zu meist trimolekularen Verbindungen, die den Paraldehyden analog formuliert werden, z. B.:



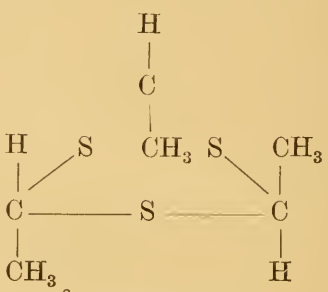
Trithioacetaldehyd

Monomolekulare Thioaldehyde sind bisher nicht in reinem Zustande erhalten worden[1]).

Gewisse merkwürdige Isomerieerscheinungen bei den Thioaldehyden werden im allgemeinen auf verschiedene räumliche Anordnung der mit den C-Atomen verbundenen Atome und Radikale zurückgeführt (cis-trans-Isomerie[2])):



α-Trithioacetaldehyd



β-Trithioacetaldehyd

Die Trithioaldehyde sind feste, geruchlose Verbindungen. Sie entstehen durch Behandlung der Aldehyde mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure, und zwar bilden sich die niedriger schmelzenden α-Modifikationen, wenn Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Salzsäure und niederer Temperatur zur Einwirkung gelangt, während die höher schmelzenden β-Modifikationen am reichlichsten bei Gegenwart von viel Salzsäure entstehen[3]). Durch Jod, Jodäthyl, Acetylchlorid und andere Substanzen werden die labilen α-Modifikationen in die stabilen β-Formen verwandelt[4]).

Darstellung von α- und β-Trithioacetaldehyd[5]). *α-Trithioacetaldehyd.* In eine Mischung von gleichen Teilen Acetaldehyd, Wasser und konzentrierter Salzsäure wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dabei scheiden sich zunächst ölige Produkte ab, erst nach längerem Einleiten bilden sich reichlich Krystalle, durch welche das zuerst gebildete Öl schließlich auch zum Erstarren gebracht wird. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert.

---

[1]) Marckwald, B. *19*, 1830 (1886); Baumann und Camps, B. *23*, 69 (1890); Poleck und Thümmel, B. *22*, 2872 (1889).

[2]) Baumann und Fromm, B. *24*, 1419 (1891); *28*, 895 (1895); Fromm und Schultis, B. *56*, 937 (1923).

[3]) Baumann, B. *23*, 62, 1869 (1890); Baumann und Fromm, B. *24*, 1421 (1891); Klinger, B. *32*, 2195 (1899).

[4]) Marckwald, B. *20*, 2817 (1887); Baumann und Fromm, B. *22*, 2605 (1889); *24*, 1459 (1891).

[5]) Baumann und Fromm, B. *22*, 2600 (1889).

Schmp. 101°. Man erhält so den *α*-Trithioacetaldehyd in zollangen durchsichtigen Säulen. In der Mutterlauge befindet sich *β*-Trithioacetaldehyd neben anderen Produkten. — *β-Trithioacetaldehyd.* Käuflicher Acetaldehyd wird mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, der vorher mit Salzsäuregas abgesättigt wurde, und nachher Schwefelwasserstoff eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle ab, welche sich bald so vermehren, daß die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Das filtrierte und mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt wird in warmem Weingeist gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisieren lange Nadeln aus, welche zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so den reinen *β*-Trithioacetaldehyd vom Schmelzpunkt 125—126° in zollangen, biegsamen Nadeln.

2. Thioketone.

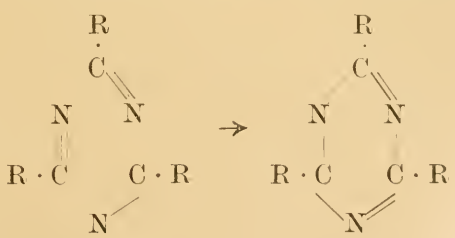
Auffallend ist es, daß auch die Thioketone die gleiche starke Polymerisationsneigung besitzen wie die Aldehyde. Bisher ist nur die Darstellung des monomolekularen *Thioacetophenons* $C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3$ in annähernd reiner Form gelungen. Dasselbe entsteht als erstes Einwirkungsprodukt von Salzsäure und Schwefelwasserstoff auf Acetophenon als blaues, leicht veränderliches Öl, daß sich in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre eine Zeitlang aufbewahren läßt. Durch alkoholische Salzsäure wird es bei niederer Temperatur zu Trithioacetophenon polymerisiert[1]).

Die Trithioketone bilden farblose, vorzüglich krystallisierende, geruchlose Verbindungen, während die monomeren Thioketone, wie auch die Thioaldehyde durch einen ausnehmend widerlichen, lange anhaftenden Geruch ausgezeichnet sind.

Durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck werden die Trithioketone depolymerisiert, doch verläuft die Spaltung nicht glatt[2]).

V. Verbindungen mit einer C≡N- und C=N-Gruppe.

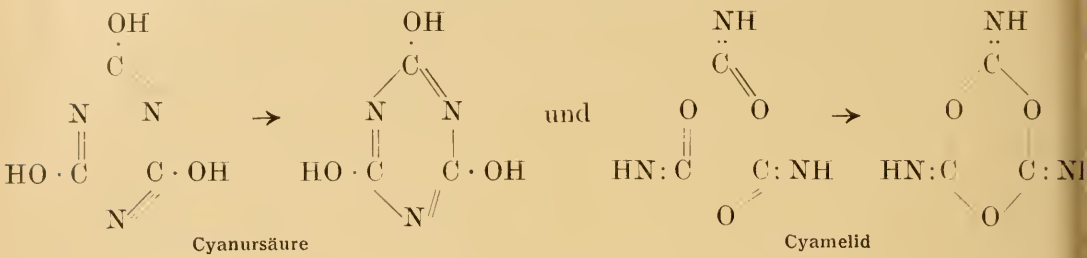
Zu den charakteristischen Reaktionen der einfachen Cyanverbindungen, die auf der Additionsfähigkeit der dreifachen Kohlenstoff-Stickstoffbindung beruhen, gehört ihre Polymerisation. In zahlreichen Fällen entstehen hierbei trimere Polymerisationsprodukte, indem drei Cyangruppen unter Bildung des Cyanurringes zusammentreten:



Die Polymerisation verläuft jedoch nur dann ausschließlich in diesem Sinne, wenn, wie bei den Halogencyanen, dem Cyan-ameisensäureester, Benzonitril, Trichlor- und Tribrom-acetonitril und den Thiocyansäureestern, an dem mit der Cyangruppe verbundenen Atom kein Wasserstoffatom vorhanden ist.

[1]) Baumann und Fromm, B. *28*, 901 (1895).
[2]) Baumann und Fromm, B. *22*, 1040 (1889); *28*, 900 (1895).

Andernfalls ist die Möglichkeit zur Entstehung tautomerer Formen und damit zugleich für einen andersartigen Polymerisationsverlauf gegeben. So liefert die Cyansäure bei der Polymerisation unterhalb 150° neben sehr geringen Mengen Cyanursäure zur Hauptsache das Cyamelid:



Cyanursäure Cyamelid

1. Dicyan.

Das Dicyan ist recht schwer polymerisierbar[1]). Erst beim Erhitzen auf etwa 400° verwandelt es sich zum Teil in das hochmolekulare Paracyan C_nN_n[2]). Letzteres erhält man am besten durch Elektrolyse einer Kaliumcyanidlösung[3]) als braunes, amorphes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das bei hoher Temperatur zu monomolekularem Dicyan vergast wird.

Das *Hexacyan, Cyanurcyanid* $CN \cdot C\begin{matrix} \diagup N - C \cdot CN \\ \diagdown N = C \cdot CN \end{matrix}\!\!>N$, dessen Bildung bei der Polymerisation des Dicyans zu erwarten war, ist bisher nur auf synthetischem Wege erhalten worden. Durch Überleiten seiner Dämpfe über eine zum Glühen erhitzte Platinspirale läßt es sich quantitativ zum Dicyan depolymerisieren[4]).

2. Cyansäure, $HO \cdot C \equiv N$ oder $O = C = NH$,

eine leichtbewegliche, stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit, ist nur unterhalb 0° beständig. Bei 0° verwandelt sie sich innerhalb 1 Stunde in eine weiße, porzellanartige Masse, welche neben Cyamelid geringe Mengen Cyanursäure enthält (Formeln s. o.). Bei Temperaturen oberhalb 0° erfolgt die Polymerisation mit explosionsartiger Heftigkeit[5]). In ätherischer Lösung, bei Gegenwart von Salzsäure, führt die Polymerisation größtenteils zur Cyanursäure[6]). Auch oberhalb 150° polymerisiert sich die Cyansäure ausschließlich zur Cyanursäure. Beim Erhitzen werden Cyamelid und Cyanursäure unter Rückbildung der Cyansäure depolymerisiert. Über das Gleichgewicht dieses Systems s. Troost und Hautefeuille, C. r. *67*, 1345 (1868).

Darstellung der Cyansäure[7]). Man erhitzt vollkommen wasserfreie Cyanursäure (Darstellung s. Walther, J. pr. [2], *79*, 128 (1909)) in einem Verbrennungsrohr, das

---

[1]) Briner und Wroczynski, C. r. *150*, 314 (1914).

[2]) Über das Gleichgewicht des Systems Dicyan $\rightleftarrows$ Paracyan s. Troost und Hautefeuille, C. r. *66*, 735, 795 (1868).

[3]) Hittorf, Z. ph. C. *10*, 616 (1892). [4]) Ott, B. *52*, 656 (1919).

[5]) Liebig, und Wöhler, P. *20*, 384 (1830); Kronstein, B. *35*, 4150 (1902); Senier und Walsh, Soc. *81*, 290 (1902). [6]) Klason, J. pr. [2]. *33*, 129 (1886).

[7]) Baeyer, A. *114*, 165 (1860); Gattermann u. Rossolymo, B. *23*, 1192 (1890).

rechtwinklig umgebogen und so in einem Verbrennungsofen angebracht ist, daß man das Knie noch erhitzen kann. Man beginnt mit dem langsamen Erhitzen von dem Knie der Röhre aus und leitet einen langsamen Strom von CO_2 durch das Rohr und kondensiert das entstehende Gas in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage.

Verdünnte Lösungen von Cyansäure in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Chloroform können wochenlang ohne wesentliche Änderung aufbewahrt werden[1]).

Ester der normalen Cyansäure $RO \cdot C \equiv N$ sind bisher unbekannt[2]). Dagegen kennt man die entsprechenden Schwefelverbindungen, die Thiocyansäureester oder Alkylrhodanide[3]) $RS \cdot C \equiv N$. Dieselben sind in reinem Zustande unverändert haltbar, polymerisieren sich jedoch beim Erhitzen mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure auf 180° zu Thiocyanursäureestern $RS \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup N - C \cdot SR \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N = C \cdot SR \end{matrix} \diagdown\!\!\!\diagdown N$.

Die Isocyansäureester[4]) $O = C = N \cdot R$ sind ebenfalls in reinem Zustande haltbar. Nicht völlig reine Präparate polymerisieren sich jedoch schon nach kurzer Zeit zu den trimeren Isocyanursäureestern $R \cdot N \begin{matrix} \diagup CO - N \cdot R \\ \diagdown CO - N \cdot R \end{matrix} \diagdown CO$. Beim Phenylisocyanat $C_6H_5 \cdot N = C = O$ erfolgt die Polymerisation beim Erhitzen mit wasserfreiem Kalium- oder Natriumacetat auf 100°[5]). Außerdem existiert noch ein dimeres Polymerisationsprodukt des Phenylisocyanats $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} N \cdot C_6H_5$ (?), das sich aus dem Phenylisocyanat bei Berührung mit kleinen Mengen Triäthylphosphin oder beim Kochen mit Pyridin bildet. Beim Erhitzen wird das monomere Phenylisocyanat regeneriert[6]).

Die Isothiocyansäureester oder Senföle $S = C = N \cdot R$ werden beim Erhitzen mit Kaliumacetat zu den Isothiocyanursäureestern polymerisiert[7]).

3. Cyanamid[8]) $H_2N \cdot C \equiv N$ oder $HN = C = NH$,

polymerisiert sich bei längerem Stehen oder Eindampfen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart schwacher Basen, desgleichen beim Erhitzen der festen Substanz auf 150° zum Dicyandiamid (I). Bei höherer Temperatur oberhalb 200° entsteht, wahrscheinlich nach vorheriger Depolymerisation des zunächst gebildeten Dicyandiamids, Melamin (Cyanuramid) (II):

---

[1]) Michael und Hibbert, A. *364*, 137 (1909).

[2]) Vgl. hierüber J. Houben, Bredt-Jubiläumsheft, S. 7 (1922).

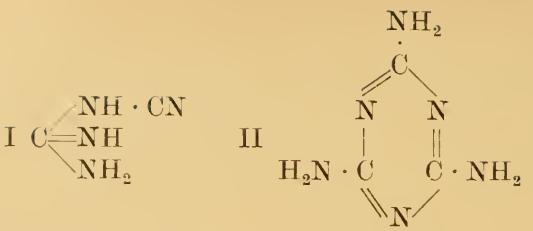
[3]) Hofmann, B. *18*, 2196 (1885).

[4]) Hofmann und Olshausen, B. *3*, 269 (1870).

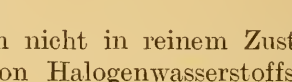
[5]) Hofmann, B. *18*, 764 (1885).

[6]) Hofmann, A. Suppl. *1*, 58 (1861); B. *4*, 246 (1871); Snape, Soc. *49*, 254 (1886). [7]) Hofmann, B. *25*, 876 (1892).

[8]) Beilstein und Geuther, A. *108*, 99 (1858); *123*, 241 (1862); Haag, A. *122*, 22 (1862); Drechsel, J. pr. [2], *13*, 331 (1876); Morrell und Burgen, C. *1914*, I, 1743; Werner, C. *1915*, II, 533; Hetherington und Brahm, C. *1923*, III, 29.



Die Monoalkylcyanamide $R \cdot NH \cdot C \equiv N$ oder $RN = C = NH$ gehen langsam schon beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösungen in *Trialkylisomelamine* über[1]). Dialkylcyanamide $R_2N \cdot C \equiv N$ zeigen keine Neigung zur Polymerisation.



4. Halogencyane.

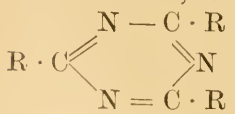
Chlor- und Bromcyan polymerisieren sich nicht in reinem Zustande, wohl aber bei Gegenwart geringer Mengen von Halogenwasserstoffsäuren zu den trimolekularen Cyanurhaloiden[2]). Man erhält daher die Cyanurhaloide an Stelle der Halogencyane in allen den Fällen, wo sich während der Reaktion Halogenwasserstoff entwickelt. Die Cyanurhaloide lassen sich nicht zu den Halogencyanen depolymerisieren.

Darstellung von Cyanurchlorid[3]). In 400 g Chloroform, welches 1% Alkohol enthält, leitet man unter sehr guter Kühlung mit einer Kältemischung zunächst Chlor bis zur Sättigung ein, wozu eine sehr große Menge nötig ist und läßt dann aus einem kapillar ausgezogenen Tropftrichter 100 g wasserfreie Blausäure unter gleichzeitigem Chloreinleiten so langsam zutropfen, daß die gelbe Farbe der Lösung niemals verschwindet und Chlor immer im Überschuß vorhanden ist. Leitet man den Versuch in richtiger Weise, so dauert er für die angegebenen Mengenverhältnisse etwa 4—5 Stunden. Dann überläßt man den Kolben in der Kältemischung, ohne diese zu erneuern, 12—14 Stunden sich selbst. Hierbei scheidet sich das Cyanurchlorid bereits in großer Menge in oft 7—8 cm großen, stark glänzenden, monoklinen Prismen ab. Jetzt kocht man das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler, bis Chlorwasserstoff, überschüssiges Chlor und noch nicht polymerisiertes Chlorcyan entfernt sind. Dann wird die Lösung von dem unlöslichen Rückstand abgegossen und Cyanurchlorid und Chloroform durch Destillation voneinander getrennt. Ausbeute 110—120 g.

Darstellung von Cyanurbromid s. Meyer und Näbe, J. pr. [2], *82*, 531 (1909).

5. Säurenitrile.

Wie bereits eingangs hervorgehoben, gehen diejenigen Nitrile, bei welchen an dem der Cyangruppe benachbarten Kohlenstoffatom kein Wasserstoff vorhanden ist, leicht in trimolekulare Produkte vom allgemeinen Typus



über. Diese Reaktion vollzieht sich beim *Trichloraceto-*

[1]) Hofmann, B. *3*, 266 (1870): *18*, 2784 (1885); Baumann, B. *6*. 1372 (1873).
[2]) Ponomarew, B. *18*. 3261 (1885); Hantzsch und Mai, B. *28*, 2472 (1895).
[3]) Klason, J. pr. [2], *34*, 155 (1886); Diels, B. *32*, 693 (1899); J. pr. [2], *79*, 128 (1909).

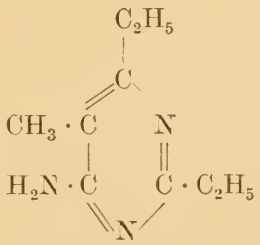
nitril[1]) $CCl_3 \cdot CN$, *Tribrom-acetonitril*[2]) $CBr_3 \cdot CN$, *α,α-Dichlor-propionsäurenitril*[3]) $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CN$, und *Cyanameisensäureester*[4]) $CO_2R \cdot CN$ beim Sättigen mit gasförmiger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, evtl. unter Mitwirkung von Licht und Wärme. Beim *Benzonitril*[5]) $C_6H_5 \cdot CN$ erfolgt die Polymerisation zum sog. *Kyaphenin* durch Einwirkung kalter rauchender Schwefelsäure.

Cyanaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, geht beim gelinden Erwärmen unter explosionsartigem Aufkochen in eine dimolekulare Verbindung unbekannter Konstitution über[6]).

Die Mono- und Dialkylacetonitrile[7]) $R \cdot CH_2 \cdot CN$ und $R_2CH \cdot CN$ gehen unter der Einwirkung von metallischem Natrium oder Natriumamid in Gegenwart von absolutem Äther in Imine von β-Ketonsäurenitrilen, die sog. dimolekularen Nitrile oder Dinitrile über, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv N \\ + \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv N \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot C = NH \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot C \equiv N \end{array}.$$

Bei Abwesenheit eines Verdünnungsmittels bilden sich, und zwar nur aus den Nitrilen mit primärem Alkylradikal, die trimolekularen *Cyanalkine*, z. B.:



Diese Reaktionen, welche nicht als wahre Polymerisationen zu betrachten sind, werden bei der Besprechung der Cyanverbindungen eingehender erörtert.

VI. Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoffatom.

Die Blausäure $H \cdot C \equiv N$ oder $C = NH$ liefert zwei wohldefinierte Polymerisationsprodukte, das dimere *Iminoformylcyanid*[8]) $CH(:NH)CN$[9])

---

[1]) Weddige, J. pr. [2], *33*, 76 (1886); Tscherwen-Iwanoff, J. pr. [2], *44*, 160 (1891). [2]) Broche, J. pr. [2], *50*, 97 (1894).

[3]) Beckurts und Otto, B. *10*, 262 (1877); Otto und Voigt, J. pr. [2], 36, 78 (1887); Troeger, J. pr. (2), *46*, 353 (1892).

[4]) Weddige, J. pr. [2], *10*, 208 (1874).

[5]) Cloez, J. *1868*, 715; Pinner und Klein, B. *11*, 764 (1878).

[6]) Claisen, B. *25*, 1787 (1892).

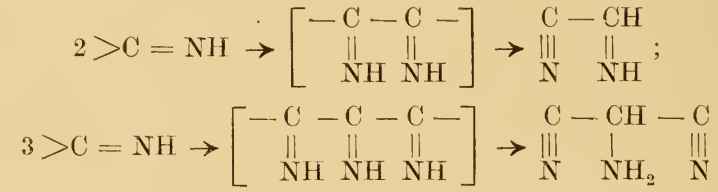
[7]) E. v. Meyer, J. pr. [2], *39*, 188 (1889); *52*, 81 (1895); Holzwart, J. pr. [2], *39*, 230 (1889); Wache, J. pr. [2], *39*, 245 (1889); E. v. Meyer, C. *1906*, I, 941.

[8]) Nef, A. *287*, 265, 337 (1895); Willstätter und Wirth, B. *42*, 1915 (1909).

[9]) Über die Konstitution des Imidoformylcyanids siehe Houben, Brodt-Jubiläumsheft, S. 13 (1922).

und das trimere *Amino-malonsäure-nitril*[1]) $NH_2 \cdot CH(CN)_2$. Ersteres entsteht in geringer Menge, wenn man auf Cyanwasserstoff in alkoholisch-ätherischer Lösung Salzsäure einwirken läßt und die abgeschiedenen Krystalle mit Natronlauge unter Äther umsetzt. Letzteres scheidet sich neben anderen amorphen Produkten bei längerem Stehen von wässeriger, schwach alkalisch gemachter Blausäure in Form weißer, in Äther löslicher Krystalle ab, die sich bei 180° unter teilweiser Rückbildung der Blausäure explosionsartig zersetzen.

Diese Polymerisationen der Blausäure besitzen insofern ein besonderes theoretisches Interesse, als dieselben, im Gegensatz zu allen bisher besprochenen Polymerisationen, bei denen es sich um eine Aneinanderlagerung zweier ungesättigter Atomgruppen handelte, auf das Absättigungsbestreben der freien Methylenverbindung zurückzuführen ist. Man kann diese Art Polymerisationen als Methylenpolymerisationen bezeichnen. Die besprochenen Reaktionen lassen sich folgendermaßen formulieren:



Ein analoger Fall findet sich nur noch bei der Knallsäure[2]) $C=NOH$, die bei der freiwilligen Polymerisation in ätherischer Lösung als Hauptprodukt die sog. *Metafulminursäure* liefert, die als *Isonitroso-isoxazolonoxim* erkannt worden ist:

Vielleicht sind hierher auch die Polymerisationen der Isonitrile $R \cdot N=C$ zu rechnen, die sich schon spontan, schneller beim Erhitzen in Polymere bisher unbekannter Molekularformel verwandeln[3]).

Über die Polymerisation von Methylen $CH_2<$ und Phenylmethylen $C_6H_5 \cdot CH<$ s. S. 1015.

VII. Verbindungen mit instabilem Ringsystem.

1. Äthylenoxyde.

Äthylenoxyd geht beim mehrmonatigen Stehen mit einer kleinen Menge Chlorzink oder Ätzkali, sowie bei mehrstündigem Erhitzen mit einem Tropfen Kalilauge auf 55° in eine hochpolymere, krystallinische Modi-

[1]) Wippermann, B. *7*, 767 (1874); Bamberger und Rudolf, B. *35*, 1083 (1902); vgl. Bedel, C. *1923*, I, 901.

[2]) Scholvien, J. pr. [2] *32*, 461 (1885); Wieland und Heß, B. *42*, 1346 (1909).

[3]) Gautier, A. ch. [4], *17*, 237 (1869); Nef, A. *270*, 275 (1892); Guillemard, C. r. *144*, 141 (1907).

fikation über[1]). Ein polymeres Epichlorhydrin entsteht beim Eintropfen von Epichlorhydrin in konzentrierte Flußsäure[2]).

2. Lactone.

Glycolid. $CH_2\begin{matrix}O-CO\\CO-O\end{matrix}CH_2$[3]) geht beim Erhitzen für sich oder mit einer Spur Chlorzink in ein amorphes, geschmackloses Pulver, das Polyglykolid, über, aus dem durch Destillation im Vakuum das Glykolid zurückgebildet wird. Beim Erwärmen mit Wasser, Ammoniak oder Alkohol liefert es, wenn auch langsam. Derivate der Glykolsäure.

δ-Valerolacton polymerisiert sich beim Aufbewahren zu einem Polymeren von unbekannter Molekulargröße; Basen liefern Salze der monomeren δ-Oxyvaleriansäure[4]).

Das monomolekulare Lacton der Salicylsäure $C_6H_4\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}$ scheint nicht existenzfähig. Bei Versuchen zu seiner Darstellung erhält man Polymere des Salicylsäurelactons, die sog. Salicylide. Man kennt bisher vier Salicylide: zwei Disalicylide, ein Tetrasalicylid und ein Polysalicylid. Unter diesen stellt das von Anschütz[5]) bei der Vakuumdestillation des Aspirins und von G. Schweter[6]) aus dem Salicyl-salicylsäurechlorid mit Diäthylanilin erhaltene α-Disalicylid (Salosalicylid) vom Schmp. 213° das den Lactiden analog gebaute Dilacton der Salicylsäure $C_6H_4\begin{matrix}O-CO\\CO-O\end{matrix}C_6H_4$ dar. Es wird leicht zu Derivaten der Salicyl-salicylsäure aufgespalten. Dagegen dürften in dem von Einhorn und Pfeiffer[7]) durch Einleiten von Phosgen in die Pyridinlösung der Salicylsäure erhaltenen β-Disalicylid, Schmp. 199°, ebenso wie in dem durch Einwirkung von $POCl_3$ auf Salicylsäure in Xylollösung entstehenden Tetrasalicylid und Polysalicylid[8]) wahre Polymere, d. h. verschieden hohe Assoziationsprodukte des Salicylsäurelactons vorliegen. Das β-Salicylid liefert bei der Spaltung lediglich Derivate der Salicylsäure. Das Tetrasalicylid und Polysalicylid sind gegen alle aufspaltenden Reagenzien erheblich beständiger und geben bei eintretender Spaltung nur Salicylsäurederivate. Aus dem Tetrasalicylid scheinen unter Umständen Abkömmlinge einer Tetrasalicylsäure zu entstehen. Bei der Vakuumdestillation gehen α- und β-Disalicylid wechselseitig ineinander über. Auch Tetra- und Polysalicylid geben hierbei Gemische der beiden Disalicylide.

Dem Polysalicylid nahe stehen wahrscheinlich die Autoxydationsprodukte des Diphenylketens, die als Polymere des Benzilsäurelactons $\left[(C_6H_5)_2C\begin{matrix}O\\-CO\end{matrix}\right]_x$ aufzufassen sind[9]).

[1]) Roithner, M. *15*, 665, 679 (1894).
[2]) Paternò und Olivieri, G. *24*, I, 306; II, 541 (1894).
[3]) Bischoff und Walden, B. *26*, 263 (1893); Anschütz, B. *26*, 560 (1893).
[4]) Fichter und Beißwenger, B. *36*, 1200 (1903).
[5]) Anschütz, B. *52*, 1875 (1919). [6]) Schroeter, B. *52*, 2224 (1919).
[7]) Einhorn und Pfeiffer, B. *34*, 2951 (1901).
[8]) Anschütz, A. *273*, 73, 94 (1893); J. pr. [2], *105*, 158 (1922); Anschütz und Schroeter, A. *273* 97; Schroeter und Eisleb, A. 367, 163 (1909).
[9]) Staudinger, die Ketene, Stuttgart 1912, S. 51f.

3. Säureanhydride.

Dimethyl- und Diäthylmalonsäureanhydrid $R_2C\begin{<}CO\\CO\end{>}O$, die aus den entsprechenden Malonsäurehalbchloriden durch vorsichtiges Erhitzen oder Behandeln mit wässerigem Pyridin erhalten werden, sind wahrscheinlich infolge der ungünstigen Spannungsverhältnisse in monomolekularer Form nicht existenzfähig, sondern polymerisieren sich im Entstehungszustande zu hochmolekularen, amorphen, in organischen Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung löslichen Produkten. Bei ihren Umwandlungen verhalten sie sich wie die monomolekularen Anhydride, indem sie leicht zu den entsprechenden Malonsäuren bez. ihren Derivaten aufgespalten werden und beim Erhitzen in CO_2 und Dimethyl- bez. Diäthylketen zufallen. Das hochmolekulare Diäthylmalonsäureanhydrid geht beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Benzol in ein krystallinisches tetramolekulares Anhydrid über, das ebenfalls, wenn auch schwieriger, zu Derivaten der Diäthylmalonsäure aufgespalten wird[1]).

Auch die Anhydride der normalen Dicarbonsäuren mit mehr als 6 C-Atomen sind nicht in monomolekularer Form existenzfähig, sondern bilden mikrokrystallinische, in Wasser kaum lösliche Pulver von wahrscheinlich sehr hohem Molekulargewicht[2]).

---

[1]) Einhorn und Diesbach, B. *39*, 1222 (1906); A. *359*, 151 (1908); Staudinger und Ott, B. *41*, 2210, 3829 (1908).

[2]) Voermann, Rec. *23*, 265 (1904).

Nachweis der Abbildungen und Bezugsquellen.

Von den im vorliegenden Bande enthaltenen Abbildungen sind Originalaufnahmen:

Abb. 26, 27, 28, 30.

Entnommen sind aus:

Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft: 1, 4, 4a, 4b, 5, 6, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 32.

Chemiker-Zeitung: 29.

(Fresenius') Zeitschrift für analytische Chemie: 8, 9.

Henle, Anleitung für das organ.-präparative Praktikum (1909): 2.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 3. Aufl.: 24, 25.

Liebigs Annalen der Chemie: 11, 12, 13, 14, 15, 16, 31, 34, 35.

H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 2. Aufl.: 23.

Monatshefte für Chemie: 3, 7, 10.

Zeitschrift für angewandte Chemie: 33.

Alphabetisches Sachregister.

(Fettgedruckte Ziffern verweisen auf Darstellungsvorschriften.)

Aceanthrenchinon 613.
— oxim 613.
Acenaphthanthrachinon 593.
Acenaphthen 591. 670. 887.
— chinon 591, 607. 616.
Acenaphthoylbenzoesäure 593.
Acenaphthylenglykol 38.
Acer-tannin 770.
Acetal 128. **150, 151.**
Acetale 150ff., **405.**
— Abspaltung von Alkohol 128f.
Acetaldehyd 63, 80f., 83f., 134, 150ff., 327, **378.** 624, 690, 695f., 697, 714, 891. 977, 1022, 1024, 1039, **1040**f.
— ammoniak 625.
— diäthylacetal 128, **150, 151.**
— disulfonsäure 976.
Acetaldol 67.
Acetamid **737**, 975.
— oxim **742.**
Acetamino-anthrachinon 582, 586, 587.
— chinon 539, 543, 604.
— chlorchinon 543.
— naphthochinon 350.
— nitroanthrachinon 587.
— oxyphenyl-xanthoniumsalze 374.
— phenol 373.
Acetanilid 737, 810, 828, 890, 995.
Acet-anthranilsäure 666.
Acetbernsteinsäure-ester 707, 710.
Acet-chloranilid **828.**
Acetessigester 85, 125, 130, 337, 383f., 404, 441ff., 491ff., 695, **699**, 703ff., 722, 825, 882.
— Diazoanhydrid 385.
— Natriumsalz **706.**
— Spaltung der substituierten 709.
Acetessigsäure 653, 745.
Acet-iminoester 159, 406, 730, **740.**
Aceto-brom-cellobiose 218, 247.
— — cellose 244.
— — galaktose 247.
— — glucose **204**, 212ff., 243, 247, 786.
Aceto-brom-lactose 218, **246.**
— chlor-galaktose 243.
— — glucose 212, **464.**
— dibromglucose **205**, 918.
— evernon 392.
— hydrochinon 624.
— isopropylalkohol 81.
Acetol 316.
— methyläther 142.
Aceto-methyl-pyronon 500.
Aceton 12, 81, 85, 142, 154, 169, 378, 408f., 437, 448, 482, 659, 689, 690, 694f., 697, 715, 812, 824, 828, 858, 859, 891f., 944, 977.
— cyanhydrin **408**, 656.
— diäthylacetal 129, **157**, 158f., 162, **407.**
— diäthylmercaptol 944.
— dicarbonsäure **747.**
— — ester **725.**
— diessigsäure 488.
— dimethylacetal 158.
— duplo-xylylen-mercaptal 946.
— glucose **206**, 787.
— glycerin **154.**
Acetonitril 159, 392, 406, 659, **739**f., 975.
Aceton-natrium 74.
— Oxoniumsalze 329.
— superoxyd 256, 264, 301.
Acetonyl-aceton 300, 419, **440**, 927.
— dimethyl-sulfonium-chlorid 954.
Acetophenon 73, 85, 169, 330, 357f., 381, 384, 404, 424, 427, 428, 669, 673, 698, 702, 929, 1005, 1045.
— acetale 129, 158.
— alkohol 41.
— carbonsäure 692.
— cyanhydrin 658, 659.
— oxalester **702.**
— oxim 381.
— thiosemicarbazon **413.**
Aceto-thiokresol-methyläther 953.
— veratron 848.
— — enol-dibromid **848.**

Acetoxy-maleinsäure-anhydrid 508.
— phenanthrenchinon 555.
Acet-tetrahydro-toluol 301.
— thiophenid 935.
— tolnidid 666.
— tricarballylsäure-ester 707.
— xylidid 809.
Acetyl-acetessigester 706.
— aceton 362, 419, **437**, 439.
— — glucose 207, 787.
— anthramin 585.
— benzoyl **434**.
— bestimmung **29**ff., **779**.
— bromid **868**.
— bromoform 16.
— catechin **778**, **780**.
— cellulose 2.
— chloramino-dichlor-benzol 809.
— — nitrobenzol 808.
— chlorid 17, 71, 385, 625, 728, **734**, 813, 818, 834, 868, 897, 916.
— cylo-trimethylen-carbonester 705.
— diaceton-glucose 787.
— dibenzoylaceton-glucose 207, 787.
Acetylen 74f., 745, 801, 818, 821, 881, 884, 928, 976, 982.
— aldehyde 150.
— carbonsäuren 674f., 678.
— — ester 160.
— dicarbonsäure 1037.
— tetracarbonsäure-ester **715**.
— tetrachlorid 801, 817, **818**, 909f., 911.
Acetylieren 2.
Acetyl-jodid **897**.
— kresol-sulfonylchlorid 992.
— methyl-acetessigester 706.
— — morphol-chinon 556.
N-Acetyl-o-oxydiphenylamin 260.
Acetyl-peroxyd 252f., **268**, 916.
— phenol-sulfonylchlorid 991.
— propionyl 524.
— tannin **778**.
— — Verseifung **780**.
Aconitsäure 716.
— ester 1033.
Acridin 1019, 1031.
Acrolein 93, 152, 431, 499, 1017, 1022, 1042.
— acetal 153, 162, **178**, 304, 430.
Acrose 466.
Acrylsäure 76, 77, 820, 853, 910, 1033.
— allylester 1033.
— ester 1014.
— methylester 1033.
— Calciumsalz 1014.
Acyl-wanderung 4.
Adalin 792.
Adenin-glucosid 213.
Adipinsäure 672, 717.
— dialdehyd **430**.
Adipinsäure-dialdehyd-diacetal **430**.
— ester 701.
Äpfelsäure 76, 500, 721.
— dimethylester 874.
— lacton 480.
Äthan 134, 255.
Äthanal-disulfonsäure 977.
Äthan-disulfonsäure 977.
Äthanoyl-cyclohexen 302.
Äthansulfosäure 982.
— chlorid 996.
Äthenyl-amidoxim **742**.
Äther, Oxoniumsalze 322.
— — ringförmiger 325.
— Verseifung der, durch Alkalien 136.
— — Aluminium-chlorid 140.
— — metallorgan. Verbb. 141.
— — Phosphoroxychlorid 140.
— — Säurechloride 141.
— — Säuren 137.
— schwefelsäuren 100.
Äthoxalylchlorid 719.
Äthoxy-acetal **110**, 382.
— benzoesäure 677.
— chinon 526.
— crotonsäure-ester 128, **129**f.
— ditolyl-äthylen 382.
— essigester 68.
— methylen-anilin 380.
— naphthoesäure 677.
— propionaldehyd-acetal 152.
— triphenylcarbinol-äthyl-äther 142.
— triphenylmethan 142.
Äthyl-acetessigester 68, **704**.
— acetyl-aceton 363.
— äther **105**, 134, 141, 275, 375.
— — Ozonisierung **312**.
— — Oxoniumsalze 322.
— alkohol **76**, 275, 312, 378, 600, 828, 891f., 915.
— — Oxoniumsalze 319.
Äthylamido-ditolyl-sulfon 971.
Äthyl-benzochinon 520.
— benzol 885.
— benzylamino-anthrachinon 585.
— — benzoyl-benzoesäure 585.
— bernsteinsäure 847.
— bromid 61, 863, **871**, 902, 915.
— butyrolacton 481, 504.
— chlorid **832**, 864.
— disulfid 929, 943, 955.
Äthylen 76, 745, 821, 822, **844**, 867, 884, 910, 928, 982, 1026.
— acetochlorhydrin 12.
— bromhydrin **867**.
— bromid 39, 41, 491, 705, 726, **844**, 863f., 910, 970.
— chlorhydrin 63, 821, 899, 900.
— chlorid 823.
— diamin 761.

Äthylen-diphenyl-dihydrazin 418.
— disulfid 943.
— disulfochlorid 998.
— disulfone 970.
— disulfosäure 982.
— dithiocyanat 949.
— glykol 12. 39ff., 151, 153, 165.
— — s. a. Glykol.
— jodhydrin 70, 899.
— jodid 884.
— oxyd(e) 62, 78, 166, 171f., 174, 325, 492, 912. 1013, 1050.
— ozonid 288.
— sulfid 949.
— sulfon-sulfonal 973.
Äthyl-galaktosid 217.
— glucosid 216.
— glykoloxyd 168.
— hydracrylsäure-ester 698.
— hydroperoxyd 252, 266, 312.
Äthyliden-acetessigester 696.
— aceton 1017.
— bernsteinsäure-ester 1017.
— bisacetessigester 708.
— bismalonester 714.
— chlorid 1040.
— malonsäureester 695, 1017.
Äthyl-isoamyl-sulfid 956.
— jodid 143, 895, 902.
— ketencarbonsäure-ester 1036.
— malonester 712.
— malonsäure 716.
— mercaptan 621. 929. 931f., 936, 938, 944. 948.
— methylacetylen 525.
— methylketon 378.
— methylmalonester 712.
— methyl-phenopyronium-salze 358.
— naphthyl-disulfid 958.
— nitrat 98, 902.
— nitrit 99.
Äthylol-picolin 83.
Äthyl-paraconsäure 686.
— peroxyd 251, 253, 266.
— phenol 520.
— phenopyronium-salze 358.
— phenyl-disulfid 958.
— — keton 673.
— — sulfon 929.
— propyl-acetessigester 709.
— — äther 375.
— — essigsäure 709.
— pseudocumyl-keton 673.
— schwefelrhodanid 1005.
— schwefelsaures Natrium 122.
— — rhodanid 958.
— sulfid 932, 931, 965.
— sulfinsäure 996.
— sulfit 929.
— sulfojodid 978.
N-Äthylsulfon-phenetidid 933.
Äthyl-thioschwefelsäure 944.
— tolylketon 673.
— tolyl-toluolsulfamid 971.
— xanthogen-essigsäure-anhydrid 1012.
— — phosphorsäureanhydrid 1012.
— xanthogensäure 1011.
— zimtsäure 684.
— — methylester 694.
Alanin-ester 543, 622.
Aldehyde, aus Carbonsäuren 378, 395f.
— aus Alkoholen 378.
— Kondensationsreaktionen 80ff.
— Oxydation 662.
— Oxoniumsalze 327.
— phythochemische Reduktion 426ff.
— Polymerisation 1020, 1021.
Aldehyd-ammoniake 408.
Aldol-kondensation 80.
Aldosen 420.
Aldoxime 422.
Alizarin 48, 59, 96f., 114, 137, 139, 558, 561, 562, 567, 589, 591, 601, 605, 982.
— acetat 590.
— amid 582.
— arseniat 590.
— benzoat 590.
— blau-chinon 594.
— dimethyläther 115.
— disulfosäure 576.
— methyläther 137.
— sulfosäure 564f., 576.
Alkaliblau 638.
Alkoholate 93ff.
Alkohole, Esterifizierungsgeschwindigkeit 18.
— Kondensationsreaktionen 79.
— Oxoniumsalze 318f.
— Oxydation primärer 378, 660.
— Synthese primärer 61f., 70.
— — sekundärer 63, 70.
— — tertiärer 64, 71.
— Unterscheiung primärer, sekundärer u. tertiärer 14f.
Alkoholische Kalilauge 652.
— Natronlauge 653.
Alkyl-amino-anthrachinone 588f.
— bromide 872.
Alkylen-oxyde 164ff.
— — Additionsreaktionen 172.
— — Umlagerungen 170.
Alkyl-glucoside 153.
Alkyliden-bismalonester 714.
Alkylierungen mit alkylschwefelsauren Salzen 122.
— — quartären Ammoniumbasen 126.
— — Arylsulfonsäure-estern 121.
— — Chlorkohlensäureestern 125.
— — Dialkylsulfaten 117f.
— — Diazomethan 123f.

Alkylierungen mit Halogenalkylen 109.
— unter Halogenwasserstoffabspaltung 108.
— — Wasserabspaltung 101.
Alkyl-oxy-phenyläthylamine 835.
— phosphorigsäure-chloride 15.
— propiolsäuren 674f.
— schwefelsäurerhodanide 958.
Allen-kohlenwasserstoffe 127.
Allo-schleimsäure **194.**
Alloxan 85. 600.
Allyl-acetessigester 135, 709.
— acetylaceton 135.
O- u. C-Allyläther 135.
Allyl-alkohol 845. 871.
— amin 297. 307.
— bromid 112, 677, **871.**
— carbaminsäure-ester 307.
— carbinol 70.
— chlorid 77.
Allylen 127, 1015, 1037.
Allyl-essigsäure 305, 486. 674, **709.** 717.
— — ozonid **305.**
— formylcampher 135.
— glucosid 213, 216.
— jodid 70. 72. **896.**
— kresotinsäure-ester 135.
— malonester 712.
Allylo-äthyl-diallyl-carbinol 72.
— methyl-diallyl-carbinol 72.
Allyl-phenol 135, **136.**
Aloetin-säure 581.
Aluminium-äthylat **95.**
Amarsäure-anhydrid 500.
Ameisensäure 600, 633, 674, 945.
— ester 64, 70f., 380, 701.
— eugenol-ester **728.**
Amidine 740f.
Amidoxime 742.
Amine, primäre → Alkohole 49.
Amino-acetal 162. **399.**
— acetaldehyd 297, 307, **400.**
— acetophenon 50. **401.**
— äthylmercaptan 937.
— aldehyde 150, 399.
— alizarin 568, 578.
— anthrachinon(e) 558, 568. 577. 580, 582ff., 586.
— — schwefelbromid 1003.
— — sulfensäure 1003.
— — sulfonsäure 558. 590.
— — anthranol 560.
— anthrapurpurin 578.
— benzoesäuren 677, 884. 890. 894.
— benzoyl-benzoesäure 585.
— bernsteinsäure 830.
— brom-anthrachinon 567.
— — toluol 53.
— buttersäure 837.
— butyrylchlorid-chlorhydrat **837.**
Amino-caprophenon 102.
— chlor-anthrachinon 588.
— cyclo-hexanol 78.
— dibrom-toluol 52.
— dimethylanilin 520.
— diphenyl-sulfid 967.
— — sulfoxyd 967.
— flavopurpurin 578.
— glucoheptonsäure 227.
— glutarsäure 831.
— guanidin 413.
— halogen-benzochinone 539.
— isobuttersäure **659.**
— — nitril 656.
— isocapronsäure 869.
— jodbenzoesäure 877.
— ketone **401**f.
— kresol 51. 52.
— — methyläther 51.
— malonitril 1050.
— methoxy-benzoesäure 868.
— methylglucosid 228.
— α-naphthalin 623.
— naphthalin-disulfosäure 983.
— naphthochinon-imid 548.
— naphthole **544. 545.**
1.4-Amino-naphthol **547.** 553.
Amido-naphthol-disulfonsäure 64.
— — sulfonsäure-schweflig-säureester **101.**
α-Amino-nitrile 656.
Amino-nitro-anthrachinon 587.
— oxanthracen 560.
— oxy-anthrachinon 567f.
— — benzochinone 539f.
— — naphthochinon 552.
— — thymochinon 614.
— phenanthrenchinon 556.
— phenazoxonium-perchlorate 350.
— phenole 51. 52. 113. 138. 350. 517. 622. 721, 798.
— — äther 113.
— — sulfosäure 991.
— phenylpropiolsäure 52.
— phthalsäure-anhydrid 570.
— pipitzahoinsäure 614.
— propiophenon 412.
— resorcin-dimethyläther 526.
— säurechloride **837.**
α-Aminosäuren. Abbau zu Aldehyden 385.
Aminosäuren. Titration 638.
Amino-tetramethylen 19.
— tetraphenylmethan 23.
— thiophen 935.
— thymol 599.
— xylol 518.
Ammonium-phenolate 96.
Amyl-alkohol 16, **62.** 106. 155. 161. 661.
— — s. a. Isoamylalkohol.
Amylen 77. 859. 1026. 1027.
— hydrat 94. 761.

Amylen-hydrat-glucosid 213.
— peroxyd 253.
Amyl-mercaptan 621, 948.
Amylol-phenol **65.**
Anethol 137, 665.
Angelicalactone 493, 504, 724.
Angelis Aldehydreaktion 402.
Anhydro-gluconsäure 210.
— glucose **209.**
— mannose 244.
— mentholglucosid 213.
— methylglucosid **209.**
— sorbit 210.
Anil-acetessigester 130f.
Anilin 259, 622, 623, 761, 876, 890, 928, 988, 997.
Anilino-acetamino-chinon 540.
— anthrachinon 585.
— chlornapthochinon 942.
— mercaptonaphthochinon 942.
— oxychinon 527, 542.
— oxytoluchinon 542.
— — anilid 527.
— phenanthrenchinone 556.
Anilinschwarz 517.
Anilsäuren **650.**
Anisaldehyd 328, 396, 663, 690.
— dimethylacetal **405.**
Anisalkohol 113.
Anisidin 51, 526, 623, 798.
Anisilsäure 87.
Anis-öl 665.
Anisol 109, 114, **121**, 123, 126, 137, 141, 324, 344.
— perchlorat 344.
Anissäure 396. **663**, **665**, 676.
Anisyl-diphenylcarbinol 345.
Anol 137.
Anthanthron 593.
Anthocyane 364, 776.
Anthocyanidine 355, 364.
Anthracen 557ff., 575, 581, 605, 807, 888, 1019. 1024, 1031.
— disulfosäure 576.
— sulfosäure 576, 810.
— thionaphthen-indolignon 596, **599.**
Anthrachinon 67, 335, **557**, **559**, 561f., 572, 599f., 602, 605, 607, 613, 618, 621, 827, 854, 888, 981.
1,2-Anthrachinon 560.
1,4-Anthrachinon 560.
Anthrachinon-acridone 592.
— azide 586.
— carbaminsäureester 582.
— diazonium-chlorid 53.
— diimide 586.
— dioxim 612.
— disulfonsäuren 60, 559, 564ff., 577, 584, 982.
— fluorenon 593.
Anthrachinon-mercaptane 609, 940, 951.
— oxim 613.
— sulfensäure 999, 1002.
— sulfinsäure 971, 999.
— sulfochlorid 988.
— sulfon-dioxy-benzol **971.**
— α-sulfosäure **566.**
— β-sulfosäure 567.
— sulfosäuren 59, 115, 558, 564ff., 576, 583, 621, 982, 983.
— thioäther 950f.
— thioxanthone 592.
— xanthone 592.
Anthrachinonyl-schwefel-chlorid 1002.
Anthra-chryson 581.
— — disulfosäure 576.
— dichinon 591.
— flavinsäure 562, 569, 602.
— flavinsulfosäure 566.
— flavon G 594.
— gallol 97, 570, 601.
— hydrochinon 599.
Anthranilsäure 85, 542, 622, 750, 848, 857.
Anthranole 90, 599, 605, 612.
Anthra-purpurin 59, 97, 562, **563**, 590.
— — disulfosäure 576.
— rufin **59**, 60, 562, 590, 602.
— — diphenyläther 361.
— — disulfosäure 576.
Anthrimide 594.
Anthrol 107, 635.
— äther 635.
Anthron 498.
Antimonsalze 28.
Antipyrin 761, 793.
Antipyryl-disulfid 960.
Arabino-ketose 468.
— — methylphenyl-osazon 459.
Arabinose **179**, **185**f., 231, 420f., 460f.
— bromphenylhydrazin 188.
— imin 231.
— nitrophenylhydrazon 461.
Arabit 153, 196.
Arbutin 213, 776.
Aromadendrin 760.
Arylazo-paraffine 433.
Asparagin 761.
— säure 831.
Aticonsäuren 486, 687.
Atophan 935.
Atrolactinsäure 658.
Atropasäure 735, 1034.
Aurin 334.
Azelainsäure 301, 306, **307**, 748.
— halbaldehyd 301, **306.**
Azibenzil 449.
Azide 739.
Azlactone 692.
Azoaldoxime 433.

Azo-benzol 827.
— methine 444.
— phenin 624.
Azoxim 352.
Azoxone 352.
Azoxonium-verbb. 346f.
Azoxybenzol **259.**
Azoxybenzole 86.

Barium-alkoholate 95.
Beckmannsche Umlagerung **423**, 838, 990.
Beizenfarbstoffe 97.
Benzal-acetessigester 431, 499, **696.**
— aceton 169, 331, 668.
— — oxyd **169**, 171.
— acetophenon 333, 355, 431, 497, 499, 1021, 1032.
— — oxyd 171.
— anilin 155, 451, 846.
— anilin-dibromid 846.
— azin 814.
— bis-acetessigester **708.**
— p-bromanilin 846.
— chlorid 159, 378, 813, 815, 827, 834.
— cyanessigsäure **691.**
Benzaldehyd 12, 74, 81, 83, 92, 134, 151f., 169, 270, 328, **379**, 380, 384, **388**, **397**, **398**, 423, 624, 684, 685f., 688ff., 691, 693ff., 696, 703, 708, 803, 834, 851, 953, 1009, 1019, 1042.
— diäthylacetal **152**, **155**, **156.**
— dimethylacetal **159.**
— superoxyd **268.**
Benzaldoxim 393.
Benzal-glycerin **151.**
— iminchlorhydrat 155.
— lävulinsäure 90, 308.
— malonester 499, **694**, **695.**
— malonsäure 653, **688**, **690.**
— methylglucosid 225.
— methylthioflavanon 953.
— phenylglutaconsäure-ester 695.
— propionsäure 89, **687.**
Benzamid **736**, 761, 805, 995.
Benzamidin **741.**
Benzamido-sulfonsäure 995.
Benz-anilid 740, 838.
— — imidchlorid 398, 838.
— anthrachinone 592.
— anthrone 601.
— arsinsäure 920.
— aurin 139, 334.
— azid 740.
— betain 126.
— hydrazide 414, 615, **739.**
— hydrazidin 741.
— hydrol 38, **41**, **63**, 70, 104.
— hydroxamsäure **741.**
— hydryläther 104, 134.
Benz-hydrylessigcarbonsäure-anhydrid 653, 724.
Benzidin 623.
Benzil 3, 69, 85, 87, 330, 436, 850.
— säure **87**, 835.
— — lacton 1052.
Benz-iminoester 741, 842.
o-Benzochinon 335, 515f., 821.
p-Benzochinon 88, 334f., 482, 517ff., **521**, 541, 542, 599ff., 605, 606, 615, 616, 866, 1000.
— quantitative Bestimmung **626**ff.
— oxim **28.**
Benzoesäure 569, 622, **660**, 668, **676**, 745, 811, 861, 869, 874, 880, 887, 914, 980, 983, 1022.
— anhydrid **732.**
— ester 73, 336, **678**, **727.**
— phenylester **728.**
Benzoin 3, 106, 436, 850.
— oxime 423.
Benzol-azo-naphthol 547, 615.
— disulfosäure 57, 978, 981, 983.
— hexachlorid 815.
— ozonid 292, 300.
— sulfanilid 994.
— sulfinsäure 622, 950, 958, 967, 971f., **997**, 1000.
— — anhydrid 1001. **1002.**
— sulfochlorid 4, 423, 840, 938, **987**, 988, 990.
— sulfojodid 987.
— sulfoperoxyd 990.
— sulfosäure 829, 938, 965, 970, **979**, 983, 985.
— — äthylester 979.
— — allylester 992.
— — methylester 979.
— — propylester 979.
— thiosulfonsäure-phenylester 1002.
— tricarbonsäure 670.
— trisulfosäure 978, 981.
Benzonaphthon 622.
Benzonaphtho-parathiazin 943.
— — chinon 942.
Benzonitril 381, 393, 423, 660, 814, 842, 984, 1045, 1049.
— oxyd 381.
Benzopersäure 167, 244, 252.
Benzophenon 73f., 134, 330, 394, 407, 452, 559, 697.
— o-carbonsäure **719.**
— chlorid 691, 921.
— oxim 381, 838.
Benzo-thiazin 1005.
— trichlorid 163, 369, 373, 813, 815, 827.
Benzoyl-acetaldehyd 363.
— acetessigester **706.**
— acetiminoester 660.
— aceton 363.

Benzoyl-acetaldehyd-monoxim 439.
— acetyl-aceton 445.
— — peroxyd 253.
— ameisensäure **658**, 669.
— benzoesäure 90, 559, 570f., 578, 585, 670, 719.
— bestimmung 31.
— brenztraubensäure 363.
— brenztraubensäure-ester **702**.
— bromid 874.
— carbinol 41, 50, 68, 383.
— chloramid 805.
— chloramylamin 900.
— chlorid 398, **733**, **803**, 817, 899, 1009.
— cyanid 655, 658, 659, 1043.
— diaceton-glucose **208**.
— diacetyl-gallussäure 4.
— essig-o-carbonsäure 692.
— essigester 660, 696, 699, **701**, 703, 707, 715, 722.
— fluorid 797.
— gallussäure 4.
— glucose 207, **208**, 787.
— hydrochinon-mercaptan 622.
— hydroperoxyd 258, 269.
Benzoylieren 3, **727**f.
Benzoyl-jod-amylamin 900.
— jodid 899.
N-Benzoyl-o-oxydiphenylamin 260.
Benzoyl-peroxyd **266**.
— phenylhydrazin 615.
— propionsäure 717, **720**.
— — ester 699.
— tetrachlor-benzoesäure 578.
Benz-pinakolin 165.
— pinakon 165.
— sulfhydroxamsäure 999.
Benzyläther-dicarbonsäure 38.
Benzylalkohol **63**, 106, 117, 617, 833, 915.
Benzyl-amin 831.
— bromid 915.
— brommalonsäure **848**.
— chloramin 831.
— chlorid 63, 813, 815, 833, 857, 967, 977, 1015.
— cyanid 159, 407, 691, 715.
— dichloramin 831.
— disulfid 963.
— disulfoxyd 972.
— galaktosid 217.
— malonsäure 848.
— mercaptan 621, 947.
Benzylol-picolin 83.
Benzyl-phenyläther 126, 138.
— Benzyl-phenyläther 126, 138.
— phenylhydrazin 188, 460, 615.
— sulfid 929, 954, 965, 997.
— sulfinsäure 997.
— sulfochlorid 912, 989.
— sulfonsäure 977.
Benzyl-sulfonsäure-äthylester 992.
— toluol 670.
— xanthoniumsalze 359.
Berberin 142.
Berberubin 142.
Bernsteinsäure 686ff., 731, 745, 927.
— anhydrid 720, 729, 736.
— dialdehyd-diacetal **429**.
— ester 525, 694, 700.
— halbaldehyd **305**, 674.
— peroxyd 256, **266**.
Betain 231.
Bianthron 598.
Bianthryl 595.
Binaphthyl-dicarbonsäure 593.
Biphenyl-methyloid 358.
Bis-aceanthren-chinon 595.
— benzochinon-oxonium-hydro-trisulfid 605.
— benzoylcyanid 1043.
— dithiourethane 937f.
— methylamino-thymochinon 527.
— nitroso-dibenzoyl-methan **445**.
Blausäure 388ff., **390**, 396, 407, 609, 1015, 1049.
Blütenfarbstoffe 364.
Bor-essigsäureanhydrid 102.
Borneol 117.
— glucosid 213.
Bornyl-carbonsäure 677.
Bornylen 168.
Borsäure 397.
— ester 100, 102.
— — der Oxyanthrachinone 590.
Brasilein 361.
Brassidinsäure 310, 889.
Brenzcatechin 27f., 45, **46**, **51**, 53, 96, 118, 123, 140, 570, 620, 682, 764, 826, 972, 1022.
— o-carbonsäure 682.
— diäthyläther 140.
— kohlensäure-hydrazid 414.
— sulfonsäure **47**, 806.
Brenz-schleimsäure 663.
— terebinsäure 485, 724.
— traubensäure **384**, 691, 710.
— — ester 128.
Brom, und Hydroxylgruppen 20, 26.
— Nachweis von freiem **903**.
— Nachweis im Harn **904**.
— quantitative Bestimmung nach Labat **908**.
Brom-acetal 110.
— acetaldehyd 39.
N-Brom-acetamid 870.
Brom-acetin 797.
— aceton **859**.
— acetophenon 42, 401, 706, 713, 954.
— acetylbromid 447.
— acetylen 1015, 1037.

Brom-äpfelsäure 867.
— — diäthylester **874.**
— äthyl-malonsäure 491.
— — phthalimid 937.
— albumin 792.
— alizarin 576.
— amino-anthrachinon 578, 586.
— — carvacrol 536.
— — thymol 536.
— anil **534**, 538, 611, **857.**
— — säure 538, 601, 607.
— anthrachinon 48, 576, **577.**
— anthragallol 578.
— behensäure 900.
— benzhydrazid 462.
— benzoesäure **665**, 676, 861, 916, 920.
— benzol 63, 383, 678, 730, 804, 856, 858, **869**, 916, 920.
— — sulfosäure-äthylester 979.
— benzoylchlorid 3.
— benzyl-äthyläther 134.
— — benzoat 851.
— — methylketon 42.
— bernsteinsäure-dimethylester 875.
— bromoxyphenanthren **849.**
— campher 954.
— — sulfosäure 957.
— capronsäure 861.
— carvacrolsulfonsäure 536.
— chinolin **874.**
— chinon 534, 601.
— chlordioxychinon 538.
— crotonsäure **870.**
— cyan 392, 994, 1048.
— cymolsulfochlorid 987.
— diamino-anthrachinon 587.
— dihydro-anethol 108.
— diphenacyl 954.
— erythroxyanthrachinon 572, 573.
— essigester 72, 697, 699.
— essigsäure 691.
— — bromid 447.
α-Brom-fettsäuren **646**, 873.
Brom-hexansäure 861.
— hydrochinon 854, 856, 866.
— hydrozimtsäure 38, **866**, **870.**
— isatin 855.
— isobuttersäure-ester 72, 697, 713.
— isobutyraldehyd 1040.
— isobutyrylbromid 447.
— iso-capronsäure **869.**
— — valerianester 718.
— — valeriansäure 900.
— jod 889.
— kresol 52.
— — sulfochlorid 989.
— — sulfosäure 854.
— malonsäure 1011.
— — ester 1011.
— methoxybenzoesäure 867.
Brom-methylmalonester **714.**
— naphthalin 856, **857**, 916.
— naphthoesäure 676.
— naphthylamine 951.
— nitrobenzol 841.
— nitrosoverbb. aus Ketoximen 104.
— nitrotoluol 864.
Bromoform 81, **858.**
Brom-oxybenzoesäure 854.
— oxy-chinolinsulfonsäure 870.
— — hydrinden 853.
— — naphthochinone 554.
— phenylhydrazin 188, 460.
— phenyl-trimethyl-ammonium-bromid 861.
— pinakolin **863.**
— propan **847.**
— propen 37.
— propionsäure 657, 910.
— — ester 72f., 697, 713.
— propylbenzoat **42.**
— rufigallussäure 572.
— saligenin 853.
— styrol 127.
— thymochinon 536.
— thymolsulfonsäure 536.
— toluchinon 535, 611.
— toluol 52, 380, 665.
— toluylsäure 849.
— trijodchinon 535.
— ural 792.
— wasserstoff **865.**
— xanthin 915.
— xylol 679.
— ylacetamid 870.
— zimtaldehydacetal **155**, **158.**
— zimtsäure 40.
Brucin 761.
Butadien 909, 1014, 1021, 1029, 1030.
— dioxyd 166.
— tetrabromid 909.
Butan 255.
— diol 80.
— tetracarbonsäure 734.
Buttersäure 633, 684, 716.
— ester 529, 702.
Butyl-äthyläther 108.
— alkohol **62**, 66, 426, **428**, 833, 871, 889.
— allylmalonester 712.
— benzol 815.
— bromid 62, **871.**
— butyrolacton 573.
— chlorid 833.
Butylen 77, 286, 911.
— glykol **437.**
— ozonide **286**, 292.
Butyl-jodid 889, 895, 911.
— mercaptan 932, 936, 938, 941.
— toluol 815, 862.
— tolylketon 673.

Butyraldehyd 686, 1039, 1041.
Butyrolacton 480, 484, 488, 504.
— carbonsäure 492.
Butyrophenon 698.
Butyryl-essigester 700.
— peroxyd 252.

Cacaol 760.
Camphan-carbonsäure 677.
Camphen 127, 134.
— hydratäthyläther 134.
— ozonid 316.
Campher 330, 404, 595.
— chinon **595.**
— säure-anhydrid 491.
— sulfosäure 957.
Camphocarbonsäure 596, 677.
Cannizarosche Reaktion 499.
Caprolacton 504.
Capronophenon 698.
Capronsäure 633, 861.
— ester 529.
Capryl-alkohol 427.
Caprylen 1026, 1027.
Carbamidchlorid 679.
Carbithiosäuren 677, **1009**ff.
Carbomethoxy-glykolsäure **7.**
— oxybenzoesäure **6.**
— oxybenzoyl-oxybenzoesäure **7.**
Carbonylo-gallussäure 8, **101.**
Carbonylzahl 411.
Carbostyril 48, 748, 874.
Carboxäthyl-allylamin 307.
— aminoacetaldehyd 307.
— isocyanat 11.
Carboxonium-verbindungen 352.
Carboxyl-glutaconsäure-ester 1015, 1021, 1033.
— gruppe, quantitative Bestimmung 637, 639, 643.
Carminsäure 560.
Caron 330.
Carvacrol 524.
Carvol 410.
Carvon 257, 269, 412, 420.
Catechine 759f., 761, 765, **771**, 775, 781, 784.
— Benzoylierung **783.**
— penta-acetat **778.**
Cello-bial 218, 244.
— biose 227, **235**f.
— — octo-acetat **236.**
Cellulose 2, 227.
Cephaelin 125.
Cerotinsäure 661.
Cerylalkohol 661.
Cetyl-alkohol 661.
— glucosid 213.
— malonsäure 716.
Chebulinsäure 757, 769, **770**, 773, 782, 786.
Chinaalkaloide, Chlorierung 838.
Chinaldin-säure 903.
Chinalizarin 565f.
Chinasäure 756, 777.
— äthylester **726.**
Chinhydrone 619f.
Chinin 761.
Chinizarin 48, 558, **561**, 567, 590, 591, 605.
— chinon 591.
— sulfosäure 561.
Chinole 67, 89.
Chino-dimethane 625.
Chinolin 670, 761, 887, 896, 911, 934.
— bromide 856, 870.
— säure 670, **671**, 903.
— sulfosäuren 982.
Chinomethane 625.
Chinone, Erkennung 599.
— Farbreaktionen 600.
— Oxoniumsalze 334.
— Reaktionen 602ff.
— Synthesen v. Faworsky 524.
— — — Fichter 529.
— — — Homolka 528.
— — — Pechmann 524.
Chinon-dibromid 606.
— dichlorid 606, 625.
— dioxim 612, **613.**
— oxime 28, 611f.
— tetrachlorid 625.
— thiosulfonsäure 608.
— toluidid 520.
Chinoxaline 434f., 624.
Chitarsäure 228, **233.**
Chitin 227f., **229**, 474.
Chitonsäure 228, **232.**
Chitosamin 474.
Chitosan 227, **229.**
Chitose 228, **232.**
Chlor **799.**
— acetal **160**, 162.
— acetaldehyd **162**, 1038, 1039, 1041.
— acetamino-anthrachinon 586.
— — hydrochinon 543, 604.
— acetanilid **828.**
— acetessigester 385.
— aceton 899, 954.
— aceto-thiokresol 952.
— acetylchlorid 143, 820, 952.
— äpfelsäure **821**, 912.
— äthyläther 1040.
— äthylen 1032.
— äthylessigester **78**, 166.
Chloral 70, 81, 83f., 268, 385, 662, 703, 722, 801, 816, 828, 1021, 1038, 1041.
— dinaphthylen-oxyd 367.
Chlor-alizarin 572, **573**, 574, 576.
— ameisensäure-äthylester **6.**
— — methylester **6.**
— amino-anthrachinon 586.

Chlor-amino-anthrachinon-sulfosäure 582, 586.
— — phenol 532.
— aminsäure 541.
— anil 47, 335, 533, **534**, 538, 541, 600, 607, 611, 616, 617, 623, 625, 811, 825, 829.
— anilin 988.
— anilsäure 537, 601, 634, 808.
— anthrachinon 571, 572, 575, 596, **577**, 578, 579, 584, 810, 827.
— — azin 811.
— anthrarufin **574**.
— benzaldehyd 134.
N-Chlor-benzamid 805.
Chlor-benzoesäure **811**, **812**, 823, 842, 916, 937, 949.
— benzol 44, 114, **816**, 817, 842, 916.
— — disulfosäure 985.
— — sulfochlorid 987.
— — sulfosäure 44f., 842.
— — — äthylester 979.
— — — methylester 979.
— benzonaphtho-parathiazin-chinon 942.
— benzoyl-benzoesäure 578, 579.
— — chlorid **817**.
— benzyl-äthyläther 134.
— bernsteinsäure **831**.
— brenzcatechin 821, 826.
— bromanilin 534.
— brom-chinon 534.
— — hydrochinon 534.
— — toluchinon 536.
— carbaminsäure-ester 831.
— chinizarin 570, 579.
— chinolin 896, 982.
— o-chinon 516.
— p-chinon 532, 610, 625.
— coffein 915.
— cyan 655, 1024, 1018.
— diäthylsulfid 934.
— diamino-chinon 543.
— — hydrochinon 543.
— — xylol 536.
— dianilino-chinon 537, 543, 604.
— dibrombenzol-sulfosäure 984.
— dinitro-benzol 11, 532, 970.
— — phenol 841.
— dioxy-anthrachinon 573.
— — chinon 537, 538, 614, 808.
— — — diimid 537.
— dioxyd 606.
— dipicolinsäure-ester 937.
— erythroxy-anthrachinon **574**.
— essigester 143, 169, 379, 707, 715.
— essigsäure 40, 143, 660, 813, 818, **825**, 899, 911, 915, 927.
— flavopurpurin 574.
— fumarsäurechlorid 512.
— glutarsäure 831.
Chlor-hydratropasäure 658.
— hydrin, α- 167, **833**, **840**, 912.
— — äther 131.
— hydrochinon 625.
— — acetat 625.
— indigo **805**, 849.
— isovaleriansäure 827.
— jod 889f., **890**.
— — phenol **804**.
— kohlensäure-ester 72, 125f. 677f., 783.
— kresol 805.
— lepidin 857.
— maleinsäure-chlorid 512.
— methan-thionsäure-ester 1011.
— methyläther 113, **132**.
— methyl-äthyläther 65.
— — anthrachinon 575.
— — dichlormethyl-cyclohexachinon 911.
— — menthyläther 133.
— — propanol 173.
— milchsäure 77, 167.
— morphin **835**.
— naphthalin 48, 834, 916.
— — sulfonsäure 48.
— — tetrachlorid 553.
— naphthol **804**, 822.
— nitro-anthrachinon 576, 581.
— — benzaldehyd 115.
— — benzol 44, 970.
— — phenylschwefelchlorid 1005.
Chloroform 81, 85, 163, 387, 713, 717, 731, 791, 814, 817, **828**, **829**.
Chlorogensäure 756, 762, **769**, 777.
— Acetylierung **778**.
Chlor-oxy-anthrachinon 567, 573f., 575.
— — benzaldehyd **804**.
— — benzoesäure 809.
— — methylbenzol-sulfosäure 46.
— — naphthoesäure **804**.
— — nitranilin-diazonium-nitrat 917.
— phenol **44**, 46, 558, 570.
— — sulfonsäure 44.
— phenyl-parakonsäure 89.
— phthalsäure 570.
— pikrin 163, 731, **812**, 977.
— piperonal **826**.
— propanol 173.
— propionaldehyd 1039.
— — acetal 153, 162, **178**, 429, 899.
— propionsäure 820, 822.
— — ester 169, 898.
— pseudo-cumochinon 537.
— purine 915.
— pyridin 937.
— pyrrol 825.
— rufigallussäure 572.
— styrol 127.
— sulfokohlensäure-ester 1007.
— sulfonsäure 77, 99, **824**.
— theophyllin-glucosid 213.

Chlor-thianthren 966.
— thiocyan-äthan 949.
— thioessigester 927.
— toluchinon 535.
— toluol 916.
— — sulfochlorid 806.
— wasserstoff **832.**
— xylidin **809.**
— xylochinon 536.
Cholesterin 94.
— äther 111.
— glucosid 213.
Chromon 338f.
Chromotropsäure 54.
Chrom-trioxyd 16.
— ylchlorid 386.
Chrysazin **59**, 60, 562, **567**, 605.
— dimethyläther 590.
— diphenyläther 590.
— disulfonsäure 576.
Chrysazol 106.
Chrysen 592.
— chinon 602, 607.
Chrysochinon 87, 335, 592, 602, 607.
Chrysoglykolsäure 87.
Cineol 325f., 761.
Cinchotoxin 855.
— dibromid **855.**
Cinnamenyl-acrylsäure 1033.
Cinnamyl-glucosid 217.
Cinnamyliden-acetophenon 355, 1019, 1026, 1032.
— acetylaceton 1019, 1032.
— acetonylaceton 1019.
— benzylcyanid 1019, 1021, 1026, 1034.
— cyanessigsester 1019, 1023, 1034.
— essigsäure 1019, 1034.
— malonsäure 688, 690, 1017, 1019, 1023, 1026, 1034.
— propionsäure 1019, 1026, 1034.
Citraconsäuren 687.
Citral 288, 422, 663, 690, 695.
— ozonid 293.
Citronellal 288, 301.
— dimethylacetal-ozonid 301.
— ozonid 316.
Citronellol-ozonid 316.
Citronenöl 422.
Citronensäure 747.
— äthylester 337.
Citryliden-essigsäure 717.
— malonsäure 717.
— — ester **695.**
Cobalti-cyanwasserstoffsäure **324.**
Codein 113, 123, 126.
Coerobioniumsalze 361.
Coeroniumsalze **360.**
Coeroxoniumsalze **360.**
Coerulein 360.
Coerulignon 594, 596, 602.
Coffein 761, 769.
Colain 760.
Colatein 760.
Collidin **747.**
— dicarbonsäure 747.
Coniin 875.
Cotoin 781.
Croton-aldehyd 127, 431, 499, 690, 977, 1017.
— — cyanhydrin 658.
— lacton 494.
— nitril 691.
— säure 77, 310, 663, **689**, **690**, 853, 870.
— — ester 1033.
Cumaline 500, 748.
Cumalin 748.
— carbonsäure 500.
— säure 748.
o-Cumaraldehyd 356.
Cumarine 504, 652, 721f.
Cumarin 357ff., **501**, 505, 685, 883, 1019, 1034.
— carbonsäure **501**, 689, 722.
Cumaron(e) 79, 338, 1017, 1020, 1022, 1036.
— harz 1036.
Cumarsäure 685.
Cumenol 618.
Cumenyl-acrylsäure **690.**
Cuminäther 134.
Cuminäther 134.
Cuminaldehyd 134.
Cuminilsäure 87.
Cuminol 388, 662, 690.
Cuminsäure 662.
Cumochinol 618.
Curtiusscher Säurehydrazidabbau 750.
Cusparin 138.
Cyamelid 1046.
Cyan-aceton 1049.
— acetophenon 660.
— ameisensäure-ester 1049.
— amid 1047.
— benzylalkohol 38.
— benzylchlorid 38.
— bernsteinsäure-ester **715.**
— butyracetal 899.
— essigester 424, 695, 715.
— essigsäure 690, 717.
— hydrine **408**, 468, 715.
— methylpenten-carbonsäure **691.**
Cyanidin 364, 759.
Cyanin 365.
Cyanomaclurin 760, 765.
Cyan-propionacetal 430, 899.
— säure 1014, 1024, **1046.**
Cyanur-bromid 1048.
— chlorid 1024, **1048.**
— cyanid 1046.
— säure 1024, 1046.

Cyanur-zimtsäureester **695.**
Cyclo-butanol 49.
— dicyan-glutaconimide 424.
— — glutarimide 424.
— heptan-carbonsäure 677.
— hepten 168.
— — oxyd **168.**
— hexan 914.
— — dion-dicarbonsäure-ester 525.
— hexanol 49, 63, 672.
— — glucosid 213.
— hexanolone 442.
— hexanol-sulfonsäure 78.
— hexanon 417. 855.
— hexen 1030.
— — oxyd 166.
— — ozonide **291.**
— hexylchlorid 63.
— octadien 1027.
— — ozonid 293.
— octen 1027.
— paraffin-sulfinsäuren 977.
— — sulfonsäure 977.
— pentadien 616. 1014. 1023. **1024,** 1031.
— — chinon 616.
— pentan-carbonsäure 677.
— pentanol 49.
— pentanon 418.
— penten 305.
— — oxyd 166.
— — ozonid **305.**
— tetramethylen-dicarbonsäure-ester 713.
— trimethylen-carbonsäure 717.
Cymol 134, 664, 679.
— sulfonsäure 985.

Daphnetin 501.
Datiscetin 341.
Decamethylen-dicarbonsäure 677.
Decandion 443.
Dehydracetsäure 500.
Deniges Reagens **16.**
Decylalkohol 79.
Decylen **748.**
— säure 688.
Delphinidin 364.
Depside 6f., 756. 784.
Desoxy-benzoin 357f.. 431. 498. 927.
— glucose 219, **224.**
— methylglucosid 218.
Desyl-propionaldehyd 431.
Dextrine, krystallinische 238f.
Di-acetamino-anthrachinon 583, 587.
— — dinitro-anthrachinon 587.
— — phenol 539.
— — phenylxanthoniumsalze 373.
— acet-bernsteinsäure 653.
— — — ester 440f., 494.
Diacetin 797.
Diaceton-alkohol 68. 85.
Diaceton-amin 402.
— — glucose **154, 206,** 787.
— laevulose 226.
Di-acetophenon **444.**
— acetoxy-dibromchinon 538.
Diacetyl 68, 419, **432.** 434. 435. 524, 1043.
— adipinsäure-ester 705.
— carbonsäure **308.**
— dioxim **433.** 436.
— diphenyl **444.**
— gallussäure 784.
— hydrochinon 539, 540. 893.
— methylphenylhydrazon 69.
— monoxim **432.**
— morphol 555.
— propan 301. 307. **308.**
— valeriansäure **303.**
— weinsäureanhydrid 508.
Diäthoxy-benzoylaceton 363.
— buttersäure 430.
— — ester 128f.
— chinon 617.
— dibromchinon 538.
— dichlorchinon 538.
— propionsäure 429.
Diäthyl-acetessigester 705.
— äthoxymethylcarbinol 68.
— amino-anthrachinon 585.
— — benzoylbenzoesäure 585.
— — resorcin 526.
— carbinol **64.**
— carbobenzonsäure 500.
— diketo-cyclobutan-dicarbonsäureester 1036.
— dioxychinon 529.
Diäthylen-dioxyd 165, 172, 325.
— disulfid 76.
Diäthyl-harnstoff 761.
— heptandiol 68.
— keten 416. 744. 1035.
— keton 169, 330. 381. 424.
— malonester 712, 737.
— malonsäure 635.
— — anhydrid **484.**
— peroxyd 256.
— sulfat 966.
— sulfid 954. 965.
— sulfoxyd 965.
— thioäthyl-sulfoniumjodid 955.
Dialdehyde 428f.
— → Lactone 431.
— → heterocyclische Verbb. 430.
Dialkyl-acrylsäuren 648.
— allylessigsäuren 673.
— anilinoxyde 89.
— butyrolactone 496.
— glykolsäuren 698f.
— oxybuttersäuren 647.
— phthalide 491.
Diallyl 309, 429.

Diallyl-acetessigester 705.
— hexadien 305.
— malonester 712.
— malonsäure 486.
Diamino-anthrachinone 567, 577, 578, 582, 586. 601.
— — disulfonsäure 586.
— — sulfonsäure 582.
— — urethan 587.
— anthrarufin-disulfonsäure 565.
— chinon 539.
— chlorpseudocumol 537.
— chrysazin-disulfonsäure 565.
— diäthylhydrochinon 527.
— dichlorchinon 623.
— dinitro-anthrachinon 588.
— diphenylchinon 624.
— diphenylsulfoxyd 965.
— durol 519.
— hydrochinon 540.
— mesitylen 518.
— naphthol 547.
— phenanthren-chinon 556.
— phenylxanthonium 373.
— pseudocumol 519.
— resorcin 527, 539.
— tetranitro-anthrachinon 588.
Diamyl-äther **106.**
Diamylose 238f.
Dianilino-o-chinon 517.
— — anilid 517.
— p-chinon 542, 601, 623.
— — anil 623.
— — dianil 624.
— dioxy-chinon 527.
— nitrochinon 543.
— toluchinon 542.
— — anil 624.
— xylochinon 542.
Dianisal-aceton 332f.
— cyclopentanon 333.
Di-o-anisidin 623.
Dianthracen 1024, 1031.
Dianthrachinon-oxyde 581.
Dianthrachinonyl 594.
— thioäther 951.
Dianthranol 598.
Diaryl-acetone 383.
Diazo-acetophenon 50.
— anthrachinon 608.
— benzol 434.
— — imid 610.
— — sulfonsäure 403.
— essigester 385, 696, 703.
— methan 11, 123, **124**, 384, 610, 635, 727, 1015.
— naphthalinsulfonsäure 53.
— oxyanthrachinon 568.
— phenol-sulfhydrat-schwefelwasserstoff 941.
Diazo-verbb. → Phenole 50ff.
Dibenzal-aceton 331, 452, 507, 1019, 1032.
— bernsteinsäure 694.
— cyclopentanon 333.
— erythrit 12, **154.**
— propionsäure 685.
— sorbit **196.**
Dibenzhydrazid-chlorid 814.
Dibenzil **446**, 602.
Dibenzol-disulfon-dimethyl-phenylen-diamin 1000.
Dibenzoyl-bernsteinsäureester **715.**
— glucose 4, 207, 787.
— methan 363, 445.
Dibenzyl 887.
— äther 106, 134.
— campholid 491.
— dioxychinon 529.
— diphenyltetrazon 615.
— disulfid **957.**
— dithioacetylen 947.
— dithioäthylen 947.
— — dibromid 947.
— malonsäure **716.**
— oxydibromchinon 538.
— sulfoxyd **965**, **967.**
Dibrenzcatechin-ferrisäure 96.
Dibrom-acetaldehyd 1039.
— acetophenon 86.
— acetylen 1037.
— äthan **844.**
— amino-anthrachinon 578, 586.
— amylen 16.
— anthrachinon 571, 572f., 577, 578, 581, 585.
— anthrachryson 576.
— anthranilsäure **848**, 864.
— anthrapurpurin 576.
— anthrarufin 572, **573**, **576.**
— benzil **850.**
— benzoesäure 665.
— benzol 854.
— bernsteinsäure 911.
— butan 872.
— chinon 534, 611.
— chrysazin 567, 574.
— diamino-anthrachinon 586.
— dichlor-methylchinol 843.
— dijodchinon 535.
— dimethyläther 133.
— dimethylmaleid 494.
— diphenoxychinon 607.
— flavopurpurin 575.
— fumarsäure-bromid 512.
— glutarsäure 860.
— hexan 43.
— hydrochinon 866.
— — disulfonat 607.
— hystazarin 574.
— indigo 790, **858.**

Dibrom-isatin 855.
— jodanilin 984.
— kresolmethylsulfid-perbromid 851.
— kresotinsäure 711.
— maleinsäure-anhydrid 494.
— — bromid 512.
— malonsäure **848.**
— methyläthylketon 385.
— naphthochinon 554, 611.
— nitro-anthrachinon 581.
— — phenol 919.
— nonodilacton 486.
— octan 875.
— oxy-anthrachinon 575.
— — benzoesäure 856.
— — thionaphthen 599.
— pentan 64.
— phenanthren 849.
— phenol 45, 633, 854.
— — sulfochlorid 987, 989.
— phenyltrimethyl-ammonium-bromid 861.
— propionaldehyd 16, 385, 1038, 1039.
— propionsäure 910.
— propionylessigester 385.
— propylalkohol 859.
— retenchinon 602.
— sulfanilsäure **857**, 984.
— thiohydrochinon 948.
— thymochinon 611, 623.
— toluchinon 536, 611.
— toluol 43, 52, 665.
— trimethyläthylen **870.**
Dibutolacton 805.
Dibutyldioxychinon 829.
Dicarbazole 417.
Dicarboxyl-glutaconsäure-ester 713, 717, 1021, 1033.
Dichinole 67.
Dichinoxaline 446.
Dichlor-acetal 162.
— acetaldehyd **162**, 1038, 1039, 1041.
— acetessigester 385.
— aceton 824.
— acetylchlorid 143.
— äthylen 791, 819, **910**, 947.
Dichloraldiperoxyd **268.**
Dichlor-alizarin 576.
— amino-anthrachinon 586.
— — phenol 532.
— anilin 531, **810**, 901.
— anilino-chinon 601.
— anisol 919.
— anthracene 571, 807.
meso-Dichlor-anthracene 558, 575.
— — disulfonsäure 584, 827.
— — sulfonsäure 584.
Dichlor-anthracen-hexachlorid 575.
— — octochlorid 575.
Dichlor-anthrachinon 48, 567, 572, 575, **577**, 581, 584.
— — sulfonsäure 576.
— anthraflavinsäure **573**, **574.**
— anthrapurpurin 576.
— anthrarufin 572, **573**, **574.**
— azobenzol 827.
— benzaldehyd 152.
— benzoesäure **823.**
— benzol 44, 816, 817, **841**, **842.**
— — jodidchlorid **802.**
— — sulfonsäure 44.
— benzotrichlorid 806.
— brenzcatechin 826.
— brom-acetaldehyd 1041.
— — anthrachinon 576.
— — chinon 535.
— chinizarin 570, 579.
— o-chinon 516.
— p-chinon 530, 532, 534, 537, 611, 623, 625, 825.
— chlorvinyläther 918.
— chrysazin 574.
— diacetylaceton 803.
— diäthyläther 131f., 160.
— diäthylsulfid 934, 965.
— diamino-anthrachinon 586.
— — chinon 541, 601.
— dianilino-chinon 541, 601.
— dibrom-acetaldehyd 1038.
— — chinon 534, 607.
— dimethyläther **133.**
— dimethylsulfid 951.
— dinitro-benzol 841.
— — methan **812.**
— dioxychinon 537, 634.
— diphenoxychinon 617.
— essigsäure 927.
— harnstoff **806**, 831.
— hydrochinon 604, 606.
— — disulfosäure 607.
— indigo 849.
— iso-anthraflavinsäure 573.
— — propylalkohol 77.
— jodbenzol 802, **901.**
— jodobenzol **917.**
— jodosobenzol **917.**
— kresol 535.
— malonsäure **824.**
— methyl-äthylketon 385.
— — chloranthrachinon 575.
— — methyl-dichlormethylcyclo-hexanon 911.
— — propylketon 525.
— — trichlormethyldichlorbenzol 815.
— naphthalin 827.
— naphthochinon 88, 553, 554, 611, 623, 810.
— nitranilin **533.**
— — diazonium-nitrat 947.

Dichlor-nitro-anthrachinon 581.
— oxy-benzaldehyd 804.
— — dichlorketoheptan 803.
— — indencarbonsäure 88.
— — purin 836.
— phenol 919.
— — sulfonsäure 46.
— phenyl-dichlorharnstoff 806.
— phenylendiamin 532, 533.
— phthalsäure 570.
— propionitril 1049.
— propionylessigester 385.
— propylalkohol 77.
— pyrrol 825.
— tetraphenyläthan **921.**
— thioessigester 927.
— thymochinon 536, 611, 623.
— toluchinon 535, 810.
— vinyläthyläther 143, 820.
— xylochinon 641.
— xylol 815.
Dicinnamyliden-aceton 333, 507.
Dicyan 1024, 1026, 1046.
— diamid 1047.
— dioxybenzochinon 600.
— hexylglutarsäure 717.
— hydrochinon **610.**
Dicyclo-pentadien 1024, 1031.
Didesoxybenzoin 446.
Di-dichlormethyl-trichlorbenzol 815.
Difluor-alkohol 914.
— benzol 798.
— methylcyclohexan 914.
— toluol 914.
Digalloyl-glucose 757, 765, **769**, 777.
— glykol 754, 786.
— trimethylenglykol 786.
Digallussäure **8**, 756, 781, 782, 785.
Digentisinsäure 785.
Diglucan 244.
Diglucosan 245.
Diglucosyl-disulfid 249.
Diglycidäther **126.**
Dihalogen-äther **133.**
— äthylene 1017.
Diheptyl-acetessigester 705.
Dihexolacton 505.
Diheptyl-dioxychinon 529.
Dihexyl-dioxychinon 529.
— sulfon 978.
Dihydro-anethol 139.
— anthrachinon-azin 811.
— asaron 140.
— chinoline 1036.
— cinnoline 1036.
— cornicularlacton 495.
— naphthol 172.
— pyridine 1017.
— trimethylchinon 618.
Dihydroxy-diphenyl-dihydro-anthracen 618.
Dihydro-xylol 298.
— — ozonid 298.
Diinden 1031.
Diindol 1036.
Diisoamyl-äther 324.
— chinon **522**, 640, 611.
— hydrochinon **522.**
— sulfoxyd 965.
Diisobutyl-dioxychinon 529.
Diisobutylen 1014, **1027.**
Diisopropyl-amin **409.**
— bernsteinsäure **718.**
— dioxychinon 559.
Dijod-acetylen 881, 885.
— äthan **884.**
— äthylen 884.
— aminobenzoesäure 884. 891, 894.
— anilin 890.
— benzochinon **893.**
— benzol 885, 888.
— chinon 535, 611, **893.**
— diaminochinon 541.
— dianilino-chinon 541.
— diphenoxychinon 541.
— diphenyläthan 887.
— ditoluidochinon 541.
— essigsäure 886.
— guajacolsulfosäure 891.
— maleinsäure 535.
— malonsäure **886.**
— nitranilin 891.
— nitrophenol 535.
Dijodoform 881.
Dijod-phenylendiamin 535.
— purin 914.
— salicylsäure 891.
— toluchinon 536.
— toluidin 877.
— toluol **893.**
— tyrosin 790, **877.**
Diketo-buttersäure-ester 85, 703.
— cyclobutane 449ff., 1015, 1035.
— hexamethylen 799.
— hexan 444.
— hydrinden-carbonester 703.
1,2-Diketone 432ff.
— Chinoxalinbildung 434.
— Osazone 435.
— phytochem. Reduktion 436.
1,3-Diketone 437f.
— Pyrazolbildung 438.
— Isoxazolbildung 439.
1,4-Diketone 440.
1,5-Diketone 441.
1,6-Diketone 443.
Diketone, phytochem. Reduktion **436**ff.
Diketon-methylphenylhydrazone 69.

Diketo-pentamethylen-dicarbon-säureester 702.
— tetrahydronaphthylenoxyd 79.
Dimercapto-chinone 621.
Dimethoxy-benzoylaceton 363.
— benzoylcyanid **396.**
— chinon 140, 530.
— dibromchinon 538.
— dichlorchinon 538.
— phenanthrenchinon 555.
— phenyl-glyoxylsäure 396.
— — sulfid 949.
— — xanthoniumsalze 370, **371.**
— — xanthonium-carbonsäure-ester **371.**
Dimethyl-acetylen 1037.
— acrylsäure 686, **689, 690.**
— — ester 696, 1033.
— äpfelsäure-lacton **480.**
— äthylcarbinol 62, **77.**
— äthylenoxyd 62, 167.
— äthyl-pentandiol 68.
— — phenyl-ammoniumchlorid 126.
— — — ammoniumjodid 143.
— — pyrrol 1036.
— — sulfoniumjodid 954.
— alizarine 571.
— allylphenol **136.**
— amino-anthrachinon 585.
— — benzaldehyd 765.
— — benzhydrol 84.
— — benzoesäure **680.**
— — benzolsulfonsäure 980.
— — benzoylbenzoesäure 585.
— — methylbenzylalkohol **83.**
— — oxychinon 541.
— — phenol 89.
— — phenyl-trichloräthyl-alkohol 84.
— anilin 84, 146, 680.
— anisidin 126.
— anthracen 1031.
— anthraflavinsäure 570.
— anthrarufin 570.
— benzylphenyl-ammoniumchlorid 126.
— benzylsulfoniumjodid 954.
— bicyclo-nonanolon 420.
— brombernsteinsäure 480f.
— butadien 1018, 1029, 1030.
— chinol 89, 618.
— coeroniumsalze 361.
— cumalinsäure 500.
— cyclohexenon 418.
— diaminodiphenylmethan 417.
— dioxy-chinon 529.
— — chlorpurin 836.
— — dihydrophenanthren **444.**
— diphensäure 556.
— diphenyl-diketocyclobutan 450.
— disulfid 960.
— fluoran 368, 369.
— fuchsonimonium 345.
Dimethyl-fulvenperoxyd **270.**
— furan 440.
— furazan **436.**
— gentisinaldehyd 396.
— gentisinsäure 396.
— glucose 225.
— glutarsäure **717.**
— glycidester 173.
— glykolsäureester **699.**
— glyoxim **433,** 436.
— hexadien-diozonid 300.
— hexandiol 68.
— isopropyl-äthylen-milchsäure **697.**
— itaconsäureester **694.**
— keten 447, **448,** 450, 910, 1025, 1035.
— kresol **82.**
— malonester 737.
— malonsäure 449, 479, 483.
— — anhydrid **449,** 479, **483.**
— — halbchlorid **449.**
— methylen-biscyanessigester 715, 717.
— methylol-phenylcarbinol 69.
— norcampholid 316.
— octanonsäure 502.
Dimethylol-picolin 83.
Dimethyl-oxoniumsulfat 322.
— oxoniumtribromid 323.
— oxybuttersäurelacton 479.
— pentandiol 68.
— phenacyl-sulfoniumbromid 954.
— phenanthrenchinon 556.
— phenazoxoniumsalze **349.**
— phenopyranon 362.
— phenopyroniumsalze 358.
— phenyl-allyläther 136.
— — carbinol 66.
— — essigsäure 61.
— — pyroniumsalze 354.
— propantricarbonsäure-ester 713.
— pyrazolcarbonamid **439.**
— pyron 338f., 353, 761, 803, 866.
— pyrrol 440, 1036.
— rhamnose 225.
— sorbinsäure 697.
— sulfat 117ff., 726f.
— sulfid 969.
— sulfon 972.
— thiophen 440.
— toluidin 83.
— trioxypurin 836.
Dinaphtha-dichinon 591.
Dinaphthanthrachinon 593.
Dinaphthanthratrichinon 593.
Dinaphtho-xanthan 367.
— xanthydrol 23.
Dinaphthyl-acetal **153.**
— äther 107, 123.
— amino-chlorchinon 623.
— — dichlorchinon 623.
Dinitramino-anthrachinon 588.

Dinitro-amino-anthrachinon 583, 587.
— anissäure 137.
— anthrachinon 60, 567, 575, 580, 582, 982.
— benzol 60.
— — azosulfon 1000.
— — diazoniumsulfinat 1000.
— benzyldisulfid 958.
— brenzcatechin 539.
— brombenzol 920.
— chlorbenzol 348, 913, 916.
— chlorphenol 811, 916.
— chrysazin 590.
— coton 343.
— diacetamino-anthrachinon 587.
— diacetyl-hydrochinon 540.
— diäthyl-hydrochinon 527.
— diamino-anthrachinon 583.
— dioxychinon **539.**
— diphenyldisulfid 939, 961f.
— diphenylen-chinoxalin **435.**
— durol 519.
— fluorenon 841.
— jodphenol 565.
— naphthalin 60, 550.
— naphthol 54, 547.
— nitramino-anthrachinon 588.
— oxy-anthrachinon 589.
— — benzoesäure 137.
— phenanthrenchinon 435, 556.
— phenanthro-phenazin 435.
— phenol 137.
— — sulfonsäure 991.
— phenyl-propiolsäure 745.
— — rhodanid 920.
— phthalsäure 667.
— propylphenol 139.
— resorcin 537.
Dinitroso-benzol 613.
— phenole 29.
Dinitro-tetramethyl-anthrachinon 599.
— xylol 667.
Dioctyl-dioxychinon 529.
Diosphenol 420.
Dioxy-aceton **178**, 466, **467.**
— — methylphenyl-osazon 455.
— acetoxim 467.
— anilino-chinon 520.
— anthracen 2.
— — diäthyläther **106.**
— anthrachinone 561ff., 580.
— benzaldehyd 393.
— benzoesäure 570, **682.**
— benzole 27f., 28.
— — carbonsäure **47.**
— benzonaphtho-parathiazin 946.
— chinon 527, 539, 541, 614, 623.
— — diäthyläther 527.
— chrysazin 567.
— dianthrachinonoxyd **60.**
Dioxy-dichinoyl **528.**
— diphenyl 79, 174.
— — äther 389.
— — chinon **620.**
— — sulfon 622, 972, 1000.
— dithymylamin 342.
— glutarsäure 486.
— korksäure 430.
— methylanthrachinon 570.
— naphthaline 54, 57, 107, 546, 549, 591, 620.
— — disulfonsäure 54.
— — sulfonsäure 607.
— naphthanthra-dichinon 593.
— naphthochinon 60, 550f.
— phenanthrenchinon 555, 556.
— phenylxanthoniumsalze 374.
— phthalimid 609.
— purine 836.
— stilben 3.
— terephthalsäure-ester 525.
— thymochinon 527, 614.
— toluchinon 527.
— triphenylessigsäure-lacton 625.
— weinsäure 528.
— xylochinon 530.
— xyloyl-benzoesäure 571.
— zimtsäure 689.
Dipenten 1014, 1025, 1030.
Dipentyl-dioxychinon 529.
Diphenacyl-malonester 713.
Diphenanthrazoxoniumsalze 351.
Diphenoxy-dibromchinon 538.
Diphenyl 929.
— acetaldehyd 175, 382.
— acetessigester 90.
— aceton **383.**
— äther 44, 107, **114**, 137.
— äthylcarbinol 73, 74, **407.**
— äthylen 1014, 1018, 1028.
— — glykol 68, 382.
— — oxyd 175.
— amidine **395.**
— amin 9, 31, 260, 320, 338, 928.
— — Wertbestimmung **849.**
— — sulfoxyd 968.
— benzo-furfuran 1019, 1037.
— bisazimido-chinon 610.
— bromessigsäure 108.
— brommethan 38, 41.
— buten 1022, 1027.
— carbäthoxyl-keto-capronaldehyd 431.
— carbinol 617.
— carboxy-methylchinol 482.
— chinomethan 142, 452, 507.
— chinon 616.
— chloressigsäure 835.
— — chlorid 447.
— o-cumaralkohol 359.
— cyclobutan-dicarbonsäure 1034.

Diphenyl-cyclopentenolon 85.
— dimercaptan 1004.
— diäthyl-diketo-cyclobutan 1036.
— — tetrazon 615.
— — thiopinakon 929.
— dioxy-chinon 529.
— diphenylen-äthylen 452.
— dischwefelchlorid **1004.**
— disulfid 929, 939, 961f.
— dulcit 3.
Diphenylen-äthylen 1018, 1028.
— disulfid 940, 965.
— glykolsäure 87.
— keten 1035.
— keton 331.
— oxyd 79, 174.
Diphenyl-essigsäure 652.
— fulgensäure 694.
— glycerin 3.
— glyoxalon 850.
— harnstoffchlorid **9.**
— hexit **470.**
— hydrazin 188.
— hydrochinon 616.
— isobutyl-äthen 407.
— keten **447**, **449**, 482, 497, 506, 507f., 655, 744, 1013, 1035, 1051.
— — chinolin **450**, 498.
— malonylchlorid 454.
— methan 134.
— — dimethyl-dihydrazin 417.
— — sulfoxyd 968.
— methylen-diphenylpentadien **508.**
— — distyrylpentadien 508.
— naphthopyroniumsalze 358.
— oxybuttersäure-lacton 720, **721.**
— oxypropionsäureester 697.
— pentamethylenglykol 165.
— phenopyroniumsalze 357.
— phthalid **720.**
— phthaloylsäure 594.
— propylenglykol **383.**
— pyroniumsalze 354.
— selenid 972.
— sorbit 470.
— sulfid 929, **949**, 972.
— — dibromid 966.
— sulfon 951, 972.
— thiophen 673, 928, 969.
— triketon **445.**
Dipropionyl 434.
Dipropyl-carbinol 66.
— carbobenzonsäure 500.
— keton 330.
Diprotocatechusäure 785.
Diquecksilber-chloridthiophen 946.
— dithienylen 946.
Diresorcylsäure 785.
Disaccharide 234ff.
— Acylderivate 246.
Disaccharide Alkylierung 119, 121, 226.
— schwefel- und selenhaltige 248.
— Synthese 244f.
Disacryl 1022, 1042.
Disalicylid 1051.
Disazobenzol-catechin 784.
— phloroglucin 783.
Distilben 1028.
Distyrol 1022, 1027.
Disulfide **957**ff.
Disulfid-essigsäure 943.
Dithio-acetanilid 959, 965.
— ameisensäure 1009.
— carbazinsäureester 415.
— fluorescein 933.
— — chlorid 933.
— glucose 248, 473.
— glykolsäure 940.
— hydrochinon 948.
— resorcin 948.
— säuren 677, **1009**ff.
— salicylsäure 959.
Ditolyl 556.
— acetaldehyd 382.
— chinon 617.
— phenoxyäthylen 382.
— sulfoxyd 968.
Divalolacton 505.
Divinyläther 1032.
Dixanthogen 1011.
Dixanthonium-salze 366.
Dixanthylen 367.
Dixylochinol-monomethyläther 618.
Dulcit 12, 153, 196, 276, 313, 600.
Duploxylylen-mercaptale 945.
Durochinon 519, 521, **524.**
Durol 886.
— sulfochlorid 987.

Eichengerbstoff 756, 760, **772**, 777.
Eisenchloridfärbungen 20, 24ff.
Eiweiß 881.
Elaeostearinsäure 310.
Elaidinsäure 306, 309.
Elemicin 142.
Ellagen-Gerbstoffe 758.
Ellagsäure 756, 765, 776, 782.
— tetramethyläther 782.
Emetin **125.**
Emulsin 216f.
Enole, Ozonisierung 309.
— Reaktionen 19f.
— Titration nach K. H. Meyer.
Enol-äther 128f., 134, 142.
— diäthylketon-acetat **424.**
— heptanalacetat **424.**
Eosin 791, 854.
Epi-catechin **771.**
— chlorhydrin 11, 173, 1051.
— jodhydrin 126.

Erucasäure 310, 889.
Erythran 93.
Erythrit 12, 93, 153f., 600.
Erythrose 187.
Erythroxyanthrachinon 48, 563f., **566**, 572ff., 589.
— phenyläther 585.
Erythrulose-methylphenylosazon 459.
Essigester 336, 437, 693, 702f.
Essigsäure 336, 633, 676, 745, 813, 975.
— anhydrid 625, **732.**
— isobutylester **730.**
Ester, Oxoniumsalze 336.
Etardsche Reaktion **386.**
Eugenol 304, 728.
— formiat **728.**
— methyläther 304.
Euthiochronsäure 607.
Euxanthon 341.

Feders Aldehydreagens 403.
Fencholensäure 296.
Fenchon 330.
Ferriäthylat 95.
Fettsäuren, Bromierung ungesättigter **845.**
Fisetin 341.
Flavanthren 583.
Flavon 338f.
Flavopurpurin 59, 97, 562f.
Fluoracetin **797.**
— äthyl **796.**
— — alkohol 797.
Fluoran 359, 360, 368.
Fluor-anilin 798.
— anisol **798.**
Fluoran-methyläther 368.
Fluoranthen 592.
— chinon 592, 607.
Fluor-benzoesäure 914.
— benzol 914.
— chinon 535.
— eiweißverbindungen 798.
Fluorenäther 104.
Fluorenol 104.
Fluorenon 452.
— oxim **422.**
Fluorescein 368, 374, **721**, 854, 933.
— chlorid 933.
— diäthyläther 368.
— dimethyläther 371.
Fluorieren **796**ff.
Fluor-nitrobenzol 798.
Fluoroform **796.**
Fluoron-diphenopyranon 362.
— verbb. 27.
Fluor-phenetol 798.
— phenol 798.
Formacylverbindungen 433.
Formaldehyd 12, 61, 73f., 80ff., 82ff. 152ff., 312, 327, 403. 416, 441, 714, 764, 944, 972, 1014, 1016, 1041.
— monomolekularer **1041.**
— diäthylmercaptal 944.
— nitrophenylhydrazon 412.
— schwefligsaure Salze 976.
Forman 133.
Formanilid 116.
— silber 380.
Formiminoesterchlorhydrate **157**, 163, 406.
— Quecksilberchlorid-doppelsalze **158.**
Formose 468.
Formyl-bernsteinsäure-ester 701.
— desoxybenzoin 171.
— essigester 701.
— essigsäure 721.
— fettsäureester 701.
— leucin 869.
Friedel-Craftsche Synthese 394, 679. 719.
Fructose **183.** 276, 313, 495.
— methylphenyl-osazon **459.**
— nitrophenylhydrazon 461.
Fuchsin 903.
— schweflige Säure **403.**
Fuchson 333, 507.
Fucose **181.**
Fulgensäuren 694.
Fulgide 694.
Fulvene 252, 507.
Fulvenperoxyde 252f.
Fumarsäure 76, 310, 731, 821, 853, 911.
Fumaryl-glycidsäure **912.**
Furan 430.
Furazane 436.
Furufuracrylsäure **685.**
— methylester 694.
Furfurol 36, 74, 685, 690.
Furil 88.
— säure 88.
Furodiazole 384.

Galaheptosaminsäure 227.
Galaktonsäure 192.
Galakto-octose 184.
Galaktose **183**f., 187, 276, 313, 421, 473.
— imin 231.
— naphthylhydrazon **462.**
— nitrophenylhydrazon 461.
Galaktosido-5-glucose 227.
— 6-glucose 227.
— glucose **243.**
Gallamid 775.
Gallein 360.
Galloyl-fructose 787.
— glucose 757, 765, **769**, 773, 778, 786, 787.
Gallussäure 7, 101, 124, 209, 569, 570. 746, 756f., 762ff., 775, 784, 1022.

Gallussäure-glucosid 788.
— methylester 761, 776.
Gattermannsche Aldehydsynthesen **380**, **387**ff.
Gelbkreuz-kampfstoff 934.
Gentianose 234f., 237.
Gentiobiose **235.**
Gentisein 341.
Gentisinsäure **682**, 763.
Geraniol 12.
— glucosid 213.
Geraniumsäure 663.
Glucal 217ff., **223**, 244.
— triacetat 217, **219.**
Gluco-o-cumaraldehyd 357.
— dekose 184.
— desose **224.**
— gallin 757, **769**, 786.
— heptit 153.
— heptonsäure **184.**
— — lacton **469.**
— heptose **184**, **469.**
— nonose 184.
Gluconsäure 187, **191**, 194.
Gluco-octonsäure 185.
— phenylhydrazon 456.
Glucosamin 227, **230**, **232**, 474.
— säure 227, **231.**
Glucosan 212.
— kalium 245.
Glucosazon 189.
Glucose 4, 154, **182**ff., **194**, 276, 313, 412, 456, 495, 600, 785.
β-Glucose **202.**
Glucose-anilid 225.
— bromhydrin 218.
— imin 231.
— nitrophenylhydrazon **461.**
— nitrophenylosazon **461.**
— pentaacetate **203.**
— thiocarbamid 213.
Glucoside **212**ff., **463**f.
Glucosidsynthesen mittels Fermenten 216.
Glucosido-anhydromannose 244.
α-Glucosido-glucose **245.**
Glucosido-5-glucose 227.
— 6-glucose 227.
— mannose **244.**
Glucoson **472.**
Glucosoxim **186.**
Glucosyl-chlorid 212, 245.
— glucosan 245.
Gluco-vanillin 213.
Glucuronsäure **195**, 460.
Glutaconsäuren 486, 712, 717, 731, 860.
— ester 715, 1033.
Glutaminsäure 831.
Glutar-dialdehyd **305**, 498, 1042.
— säuren **717**, 718.
— — ester 702.
Glutar-säuren-halbaldehyd **305.**
— — peroxyd 256.
Glycerin 12, 93, 99, 107, 151, 154, 165, 178, 312, 466, 600, 662, 833, 840, 895.
— aldehyd **177**, 312.
— — acetal **178.**
— glucoside 217.
— monoarylather 107.
— monochlorhydrin 63, 68.
— — s. a. Chlorhydrin, *α*-.
— säure 662.
— schwefelsäuren 99.
— synthese von Friedel und Silva 38.
Glycerose **177**, **466.**
Glycid 165, 167, 912.
— säure 167.
— — ester 169, 173, **379.**
Glykogen 241.
Glykokoll-anhydrid 761.
— ester 399, 543, 622, **725.**
Glykol 12, 110, 151, 153, 165.
— s. a. Äthylenglykol.
— e, Darstellung mittels Organometallverbindungen 67.
— acetat 726.
— aldehyd 39.
— chlorhydrin 63, 899, 900.
— diacetat 41.
— glucoside 217.
— glykolid 1021, 1051.
— jodhydrin 70, 899.
— monoäthyläther **110.**
— säure 7, **40**, 742, 915.
— — ester 68.
— — glucosid 213.
Glyoxal 304, 428, 528, 1026, 1042.
Glyoxalin 429.
Glyoxal-osazon 300.
— semiacetal 304.
Glyoxylsäuren 719, 968.
— phenylhydrazon **310.**
Guäthol 140.
Guajacol **51**, 96, 123, 137, 140, 950.
— äthyläther 125.
— kohlensäure-methylester 125.
— sulfonsäure 891.
Guajen 17.
Guajol 17.
Guanin-glucosid 213.
Gulonsäure 195.
Gulose 195.
Guttapercha 311.

Hämatein 361.
Halochromie 331, 345.
ω-Halogen-acetophenone 170.
Halogen-äther **132**f.
— amino-anthrachinone 586.
— anthrachinone 571f.
— p-chinone 531f.

Halogenbestimmung nach Busch und Stoeve **905.**
— — — Bernier und Péron **907.**
— — — Marryot **906.**
— — — Monthulé **905.**
— — — Rosenmund und Zetzsche **905.**
— naphthochinone 553f.
— nitroanthrachinone 581f.
— oxy-anthrachinone 571f.
— — p-chinone 537f.
— — naphthochinone 553f.
— thymochinone 535.
— toluchinone 535.
— verbb., Verseifung 37ff.
— xylochinone 535.
Hamameli-tannin 757, **769**, 786.
— — Abbau **776.**
Harnsäure 634, 793, 836, 914.
Harnstoff 624, 761, 806, 903.
— chlorid 679.
Helianthron 598.
Hemi-mellithsäure 670.
— pinsäure 734.
Heptaacetyl-bromlactose 213.
— cellobiose 247.
— chlormaltose 246.
— maltose 247.
— bromanthrachinon 572, 854.
— chloranthrachinon 572, 579.
— chlorbenzoylbenzoesäure 579.
— methylenglykol 43.
— methylrohrzucker **226.**
Heptan 748.
Heptin 675, 678.
— carbonsäure **675.**
— — ester 678.
Heptyl-alkohol 833.
— chlorid 833.
Heptylen 76.
— säure 688.
Heptyl-essigester 700.
— säure **259**, 676.
Hesperetin 765.
Hexa-amylose 239f.
— brombenzol 572, **861.**
— bromxylol 847.
— chlor-äthan 819.
— — cyclohexen-diketon 87.
— — oxycyclopenten-carbonsäure 87.
— — xylol 823.
— cyan 1026, 1046.
— dien 300, 309.
— galloylmannit 754, 786.
— hydro-benzaldehyd 1041.
— — benzoesäure 676, 748, 914.
— — — ester 678.
— — benzolsulfonsäureester **978.**
— — benzyljodid 61.
— — phenyläthylalkohol 61.
Hexa-hydro-phenylessigsäure 677.
— — terephthalsäure 748.
— — toluylsäure 677.
— — xylylsäure 677.
Hexa-jodbenzol **887.**
— methoxybenzilsäure **87.**
— methoxydiphenylamin 343.
— methylbenzol 1037.
— methylentetramin 761.
— — dibromid 870.
— methyltriketo-cyclohexan 113.
Hexan-carbonsäure **709.**
— diol 165.
— dion **440.**
Hexaoxy-anthrachinon 561.
— benzol 528.
Hexensäure 688.
Hexosen 182ff.
Hexyl-chlorid 978.
— en 1027.
— — ozonid 292.
— — peroxyd 253.
— jodid 896.
— mercaptan 932.
— paraconsäure **686.**
Hippursäure 692.
— hydrazid 615.
Hoeschsche Ketonsynthese **391**ff.
Hofmannscher Abbau 749.
Holzöl, japanisches 306.
Homo-antipyryl-disulfid 960.
— oxy-salicylsäure 682.
— piperonal 304.
— vanillin 304.
v. Hüblsche Jodzahl 792.
Hydracrylsäure 76.
Hydratropa-aldehyd 171, 383.
— säure 659, 663.
— — nitril 656.
Hydrazide 739.
Hydrazidine 741.
Hydrazone der Zucker 188.
Hydrinden 1025.
— aldehyd 388.
Hydrindon 358.
Hydro-benzoin 42.
— cellobial 218.
— chelidonsäure 488.
Hydrochinon 28, 45, **47**, 53, 96, 321, 329, 521f., 532, 534, 539, 570, 579, 599, 600, 607, 608, **612**, 682, 761, 764, 825, 854, 856, 1022.
— dichlorid 604.
— disulfosäure 608.
— dithiosulfonsäure 608.
— glucosid 213.
— kohlensäurehydrazid 415.
— monothiosulfonsäure 608.
— phthalein 346.
— sulfonsäure 607, 608.

Hydrochinon-tetrathiosulfonsäure 608.
— thiocarbaminat 608.
— xanthogenat 621.
Hydro-cinnamenyl-acrylsäure 486.
— coerulignon 602.
— durochinon 521.
— glucal 218, **220.**
— juglone 549.
— lactal 218.
— naphthochinon 593, 605.
— — carbonsäure 593.
— persulfid 605.
— pinencarbonsäure 677.
— resorcine 634, 635, 637f.
— sorbinsäure 486, 688.
— strychnin 904.
Hydroxamsäuren 402, 663, 741.
Hydroxylamin 421, 611.
— anthrachinone 568.
Hydroxylgruppe, quantitative Bestimmung 29ff.
— (Phenolhydroxyl) mit Brom oder Jod **35.**
— — mit Diazolösungen **33.**
— — mit Natriumamid **35.**
— Methode v. Benedikt und Ulzer **30.**
— — — Daniel und Nierenstein 35.
— — — Hell **33.**
— — — Herzog und Hanču **31.**
— — — Tschugaeff u. Zerewitinoff **32.**
Hydro-xylochinon 523.
— zimt-o-carbonsäure 24.
— — säureester 529.
Hypoxanthin-glucosid 213.
Hystazarin 97, 570.

Ichthyol-Öle 934.
Imidazol 429, 881f.
Imino-ester 740.
— formylcyanid 1049.
— thioester 947.
Indanthren 583, 811.
Indazole 52.
Inden 853, 1021, 1022, 1031.
— dibromid 108.
Indigo **597**, 805, 829, 849, 855, 858, 882.
Indigoide 596.
Indigotin **597.**
Indol 881f., 1021, 1036.
— anthracen-indolignon **598.**
Indolignone 596.
Indophenol 520.
Indoxylsäure 91, **597.**
Inosit 530.
Inulin 183, 227.
Isatin 116, 598, 600, 855.
Isatropasäuren 1035.
Iso-aceto-evernon 392.
Isoamyl-anthronchlorid 108.
Isoamyl-bromid 73, 678, 901.
— en 522.
— glucosid 216.
— jodid 73, **901**, 954.
— mercaptan 936, 938.
— sulfid 954.
Iso-anthraflavinsäure 562f.
— artemisin, Ozonisation 311.
— berberin 138.
— bernsteinsäure **657.**
— bornylmethyläther 127.
— brasileinsalze 361.
— buttersäure **661.**
— — anhydrid **733.**
— butyl-acetat **730.**
— — äthyläther **110.**
— — alkohol 76, 80, 91, 110, 155, 161, 661, 730, 889.
— — benzoesäuren 664.
— — bromid 382, 872.
— — carbinol 79.
— — en **76**, 77, **91**, 889, 1014, 1026.
— — — oxyd 62, 78, 172.
— — glucosid 216.
— — glutarsäure **717.**
— — hydracrylsäure-ester 698.
— — mercaptan 936.
— — phenol **80.**
— — pseudocumyl-keton 673.
— — toluol 664.
— — tolylketon 669, 673.
— butyraldehyd 92, 499, 697, 1039.
— butyrolacton 481, 504.
— caprolacton 485, 724.
— capronsäure 676.
— — ester **678.**
— carbopyrotritarsäure-ester 494.
— chinolin 870.
— crotonsäure 310.
— cumarin 748.
— — carbonsäure 748.
— diamylose 241.
— dibutylen **1026.**
— diglucan 244.
— duridin 519.
— durol 680.
— — carbonsäure **680.**
— eugenol 258, 288, 299, 304.
— — ozonid **288**, 299.
— geraniumsäure 697.
— glucosamin 50, 228.
— hämateinsalze 361.
— homobrenzcatechin **46.**
— hydrobenzoin 42.
— lactose 241.
— maltose **242.**
— methylheptenon 697.
— naphthazarin 550, **551**, 552, 601.
— nitrile 1015.
— nitroso-aceton 433.

Iso-nitroso-campher **595.**
— — isoxazolon-oxim 1050.
— päonol 392.
— phthalimino-thioäthylester 1007.
— phthalsäure 666, 984.
— — thioäthylester 1007.
Isopren 74, 127, 928, 1014, 1025, 1029, 1030.
Isopropenyl-äthyläther 127, **129**, 142.
Isopropyl-äthylenoxyd 175.
— alkohol 16f., 37, 63, 70, 600, 889.
— amin **409.**
— bernsteinsäure 717.
— bromid 16, 872.
— cyclopentandiol 68.
— encyanessigester **695.**
— enmalonester **695.**
— hexenon 258.
— iden-acetessigester 696.
— isoamyl-äthylalkohol 79.
— jodid 12, 37, 889, 895.
— phenopyronium-salze 358.
— pseudocumyl-keton 673.
— pyrrol 1036.
— tolylketon 673.
Iso-purpurin 575.
— rhamnose 181, **209.**
— saccharin **199.**
— — säure 197f., 495.
— safroldibromid 108.
— thioharnstoff-sulfat **937.**
— tetralose 242, **244.**
— triamylose 241.
— valeraldehyd 384, 499, 624.
— valeriansäure **661**, 676, 827.
— — amid **735.**
— — ester 529.
— valerophenon 698.
— valerylessigester 700.
Isoxazole 439, 441.
Isoxazolone 634, 638.
Iso-zuckersäure 228, **233.**
Itaconsäuren 486, 492, 687, 853.
— ester 1014, 1017, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1033.

Jod, quantitative Bestimmung **907, 908.**
Jod-acenaphthen 887.
— acetanilid 890.
— acetessigester 882.
— aceton 899.
— acetylamino-benzoesäure 894.
— amino-benzoesäure 890.
— — toluol **877**, 893.
— anil 535, 541.
— anilin 876, 884.
— anilsäure 538.
— behensäuren **889, 900.**
— benzoesäure 802.
— — ester 802.
Jod-benzol 313, 676, 801, 883, 885, 888 949.
— bernsteinsäure 480.
— butan 12.
— carvacrol-sulfonsäure 537.
— casein 881.
— chinolin 896.
— chinon 535.
— chlor-dioxychinon 538.
— durol 886.
— eiweiß 790, 881.
— essigester 698.
— essigsäure **899.**
— gorgosäure 790, **877.**
— hexan 12, 896.
— hexanon 66.
Jodidchloride 802, 917.
Jodidchlorid-benzoesäure 802.
Jod-indol **882.**
Jodipin 792.
Jod-isovaleriansäure-phenylester 900.
— lepidin **897.**
— mesitylen **885.**
— methylchinolin **897.**
— naphthalin 888.
— — säure **878.**
— nitranilin **891.**
— önanthsäure 503.
Jodoform 13, 796, 891, **892, 893.** 894.
Jodol 881.
Jodoso-benzol 313.
— verbindungen 917.
Jodo-verbindungen 917.
Jod-oxybenzoesäure 880, **892.**
— phenol 804.
— propan 847.
— propiolsäure 1037.
— propionaldehyd 886.
— propionsäure 891, 898.
— — ester 898.
— propylen 895.
— salicylsäure 880, **892.**
— stickstoff 893.
— tetronsäure 886.
— thiophen 679, **887.**
— thymochinone 537.
— thymol **879**, 893.
— — sulfonsäure 537.
— toluchinon 536.
— toluidine **877.**
— toluol 802.
— wasserstoff **145.**
— xylol **879.**
— zahl 792, 889.
Juglon 549, 601.

Kaffeesäure 689, 756, 769, 777.
Kautschuk 793, 846, 1016, 1019, 1029, 1030.
— ozonid **310.**

Kautschuk regenerat, Ozonisation **308.**
— tetrabromid 846.
Kermessäure 560.
Ketene 67, 447ff., 497, 625, 744, 910, 1014, 1015, 1035.
Keten 266, **447**, **448.**
— basen 150.
Keteniumbasen 451.
Keten-oxyde 453.
Ketimine 424.
Keto-heptamethylen-carbonsäure-ester 702.
— hexamethylen-carbonsäure-ester 701.
Keton-alkohole 68, 69, 86.
— ammoniake 409.
Ketone, Kondensationsreaktionen 85ff.
— Oxoniumsalze der ringförmigen 330.
— — der ungesättigten 331.
— phytochem. Reduktion 426ff.
Ketonsäure-ester 68.
Ketopentamethylen-carbonsäure-ester **701.**
Ketosen 420.
— Nachweis mit Methylphenylhydrazin 458.
Ketoxime **422.**
Kirschgummi 179.
Knall-quecksilber 393.
— säure 1015, 1050.
Kohlenhydrate, schwefel- und selenhaltige 247, 472.
— stickstoffhaltige 227.
Kohlen-oxyd 381, 387f., 801.
— — Abspaltung aus Aldehyden 425.
— — — aus Säuren 60.
— oxysulfid 677, 934, 1006.
— säureester 101.
— suboxyd 479, 508f., **509.**
Kolbesche Synthese von Phenolcarbonsäuren **681.**
Kongoorange *R* **112.**
Korksäure-dialdehyd 1042.
— ester 702.
Kresole 44, **51**, 58, 82, 107, 535, 667, 805, 810, 880, 916, 980, 983.
— methyläther 341.
— methylsulfid 854.
— sulfosäure 854, 980, 992.
Kresorcin 51, 682.
— carbonsäure **682.**
— methyläther 51.
— phthalein 373.
Kresotinsäureester-allyläther 135.
Krokonsäure 531.
Kupferchlorür **830.**
Kupfersalze org. Säuren **640.**
Kyaphenin 1049.

Lacke 97f.
Lactal 218.
β-Lactame 451.
β-Lactone 152, 479ff., 1013.
γ-Lactone 481ff., 648.
δ-Lactone 497ff.
ε-Lactone 501ff.
Lactone, Reaktionen 503f.
— Konstitutionsermittlung 511.
— pyrogene Spaltung 506.
— Reduktion 511.
Lactose-imin 231.
Lävoglucosan **211**, 245.
Lävulinaldehyd 79, 299, 307, 310.
— peroxyd 253, 264.
Lävulinsäure 310, 488, 493, 504, 691, 710, 724, 927.
Lävulosan 212.
Lävulose 50, 460.
— Trennung von Mannose und Glucose **460.**
Laurinsäure 861.
Lederer-Manassesche Synthese 82.
Leitfähigkeitsbestimmung von Säuren 641.
Lepidin 897.
Leucin 869.
Leuconsäure 531.
Leuko-trimethylgalloyl-cumaran 142.
Liebens Jodoform-reaktion **13.**
Liebermannsche Reaktion 26.
Lignone 596.
Limonen 303.
Linolensäure 306, 793.
Lupeose 238.
Luteolin 341.
Lyxose 187.

Maclurin 759, 765, 768, **771**, 775, 781, 788.
Maleid 494.
Malein-dialdehyd 1043.
— aldehydsäure 487.
— glycidsäure 606.
— säure 310, 606, 731, 745, 821, 853.
Malon-aldehydsäure 500.
— essigsäureanhydrid **482.**
— ester 68, 175, 491ff., 618, **660**, 694ff., 711ff.
— säure 479, 482, 501, 688ff., 745, 824, 848, 886.
— — anhydride 448ff., 1013, 1016.
Maltose 227, **234.**
— imin 231.
Mandelsäure 86, **658.**
— amid-glucosid 213.
— nitril 656.
— — glucosid 213.
Mannino-triose 237.
Mannit 12, 153, 196, 276, 313, 600, 896.
Manno-nonose 184.
Mannonsäure **192.**
— lacton **192.**
Mannose **182**, **183**, 184, 421, 460f.
— nitrophenylhydrazon 461.

Mannose-phenylhydrazon **182**, 183.
Mannozuckersäure 194.
Martiusgelb 547, 553.
Melamin 1047.
Melecitose 237.
Melibiose 227, **235**, **243**.
Melissinsäure 661.
Menthan-carbonsäure 677.
Menthol 214f.
— glucosid 213, **465**.
α-Menthol-glucosid **216**.
β-Menthol-glucosid **215**.
Menthon 330, 418, 502.
Mercaptane 621, **935**ff.
Mercapto-äthylphthalimid 937.
— dipicolinsäureester 937.
Mercurisulfat 16.
Mesaconsäuren 687. 853.
Mesidin 518.
Mesityl-aldehyd 388.
Mesitylen 867, 885, 1015, 1037.
— ozonid 292.
— säure **679**.
— sulfonsäure 983, 991.
Mesityloxyd 95, 304, 410, 431, 697, 860, 866, 977.
— bromhydrat 866.
— dibromid **860**.
— ozonid **304**, 315.
Meso-benzdianthron 598.
— naphthobianthron 598.
Mesoxal-dialdehyd **307**, 431.
— säuremethylester 85.
Meta-benzdioxyanthrachinon 562, 569.
Metacrolein 1042.
Meta-fulminursäure 1050.
Metaldehyde 1015, 1038, 1041.
Metallsalze org. Säuren, Analyse **639**.
Meta-saccharin **199**.
— — säure 197ff., 495.
— saccharo-pentose 200.
— styrol 1015, 1018, 1022, 1027.
Methacrylsäure 686, 1020, 1033.
Methan 11, 255, 276, 817, 974.
— disulfonsäure 975, **976**.
— sulfochlorid 990.
— sulfonsäureanhydrid 990.
— sulfonylisocyanat 970.
— trithioglykolsäure 945.
Methionsäure 107, 975, **576**.
Methoxy-acetophenon 138, 698.
— o-benzochinon 516.
— p-benzochinon **526**, 601.
— benzoesäure 142, 658.
— benzoylcyanid 658.
— brenzcatechin 516.
— butyraldehyd 127.
— chinon **526**, 601.
— chlorbenzyl-dibenzylketon 108.
— crotonsäureester 125.
Methoxy-dibrom-phenanthrenchinon 555.
— dimethylpyronium-jodid **353**.
— — sulfomethylat **353**.
— — salze s. a. 369.
Methoxylbestimmung nach Zeisel **144**ff.
— nach Kirpal und Bühn 148f.
Methoxy-methylphthalsäure 570.
— naphthoesäure 677.
— nitrobenzaldehyd **115**.
— phenanthren-carbonsäure 555.
— — chinon 555.
— phenyl-carbithiosäure 1010.
— — essigsäure 659.
— — fluoron 370.
— — xanthoniumsalze 359.
— propionsäureester **116**.
— propylchinon 140.
— styrol 1020.
— triphenyl-carbinol 345.
— — chlormethan 141.
— xanthon **120**, 341, 373.
O-Methylacetessigester 125.
C-Methylacetessigester **704**, 825.
Methyl-acetophenon 698.
— acetyl-aceton 363.
— — carbinol 1043.
— acetylen 674, 1037.
— adipinsäure 301, 315, 316.
— — halbaldehyd 301.
— äthenyl-tricarbonester 713.
— äther 39, 317.
— — Oxoniumsalze 322.
— äthyl-acetaldehyd 80, 1039.
— — acrolein 431, 499.
— — äthenyl-tricarbonester **714**.
— — anilin 126.
— — bernsteinsäure 717.
— — disulfid 954.
— — hydracrylsäure 73.
— — isoamyl-sulfoniumjodid 956.
— — keton 169, 426, 428, 432.
— — thetin-bromcamphersulfonat 957.
— — — bromid 957.
— — — camphersulfonat 957.
Methylal **152**, **405**.
Methyl-alkohol 39, 312, 617.
— — Oxoniumsalze 319.
— alkoholische Kalilauge 652.
— amino-anthrachinon 584, 585.
— — benzoesäure 677.
— — thymochinon 527.
— — tolyl-nitrophenyl-sulfon 971.
— amyläther 127.
— anilin 677.
— anthrachinon 575, 594.
— o-benzochinon 516.
— benzyl-acetessigester 705.
— — äther 375.
— — malonester 712.
— bicyclo-nonanolon **443**.

Methyl-bixin, Ozonisation 311.
— brenzcatechine 516.
— brombuttersäure 481.
— bromid 8, 872, **873.**
— bromstyrol 677.
— butenol-methyläther 127.
— butinol **75.**
— butyrolacton **481,** 504.
— carbithiosäure **1009.**
— chlorid 39, 817, 833, 900.
— chloroform 183.
— chlor-purin 897.
— cinchoninsäure-ester 737.
— citraconsäure 688.
— cöroniumsalze 361.
— cumarin 500, **722.**
— cumarsäure 1034.
— cyclohexan 914.
— — carbonsäure 677.
— — dion 314.
— — ol **64.**
— — olon-dicarbonsäureester **442.**
— — on 169, 330, 418, 420.
— cyclo-hexenon 443.
— — pentan-carbonsäure 677.
— — pentanol 66.
— — penten **306.**
— — — carbonsäure 301.
— diäthylcarbinol 64.
— dihydro-furan 173.
— — pyran 173.
— dimethyl-dicyan-dioxypiperidin 425.
— — — glutarimid **425.**
Methylen 1015.
— aceton 1017, 1032.
— bis-acetessigester **441,** 708.
— — malonester **714.** 717.
— — thioglykolsäure **944.**
— chlorid 83, 159, 791, 796, 817, 900, 944.
— diphenylacetal **159.**
— fluorid 796.
— glutarsäureester 1014.
— glykolacetal **153.**
— jodid 159, 900, 944.
— malonester 1017, 1033.
— phthalid 504.
Methyl-epiglucosamin 218, **223.**
— fructosen 225.
— furan 79.
— glucose 225.
— glucoside 116, **200**f., 225, **463.**
β-Methyl-glucosid **217.**
— — bromhydrin 218.
— — chlorhydrin 218. **222.**
— glutaconsäure 712.
— glyoxal **304.** 315, 419, 431, 1043.
— glyoxalin **465.**
— glyoxal-monoxim 433f.
— — peroxyd 315.
— heptanol-trion 524.
β-Methyl-heptenol 427. 454.
— heptenon 298, 307, 427.
— hexanon 363.
— hexyl-keton **384,** 427.
— homovanillin 304.
— hydracrylsäure 73.
— hydroperoxyd 252.
— hydrozimtaldehyd 92.
— imidazol **465.**
— isoamylsulfid 957.
— isobutylketon **382,** 384.
— isopropyl-caprolacton 502.
— — carbinol 62.
— — jodphenol **879.**
— — phenanthrenchinon 556.
— isorhamnosid **210.**
— isoxazol-dicarbonsäureester 441.
— itaconsäure 688.
— jodid **109,** 143, 900.
— — chlorid **802.**
— jodpurin **897.**
— kautschuk 1019.
— ketone **384.**
— malonester 713f.
— mannosid 200.
— mercaptan 931, **936. 937,** 947.
— — disulfonsäure 977.
— — trisulfonsäure 977.
— mesitylketon 673.
— naphthol 89.
— nonyl-carbinol 427.
— — keton 427.
— octanonal-peroxyd 301f.
Methylol-alkylamide 81.
— chloracetamide 82.
— picolin 83.
Methyl-oxy-buttersäureester 697.
— — thionaphthon 952.
— paraconsäure 688.
— pentadecylketon 672.
— pentosen 181.
— peroxyd 251.
— phenopyronium-salze 358.
— phenylen-sulfonylid 991.
— phenyl-hydrazin 418, 459ff.
— — carbinol 427, 428.
— — ketimin **427.**
— — keton 673.
— — paraconsäure 89.
— picolinsäure 903.
— pimelinsäuren 711.
— propyl-acetessigester 705.
— — äther 375.
— — carbinol 62, 71, 427.
— — essigsäure 198.
— — keton 427.
— pseudocumylketon 673.
— rhodanid 937, 952.
— salicylsäure-methylester **118,** 141.
— schwefelsäure 976.

Methyl-styrole 1028.
— styryl-carbinol 833.
— — chlorid **833.**
— sulfid 932, 934, 952, 953, 954.
— sulfinsäure 996.
— sulfonsäure 975.
— thioflavanon 953.
— tolylketon 673.
— trioxyfluoron 27.
— umbelliferon-methyläther **124.**
— valerolacton 198.
— vinylketon 385.
— xanthoniumsalze 359.
— zimtaldehyd 499.
— zimtsäure 677, 693, 1034.
— — ester **698.**
— — methylester **693.**
— — nitril 691.
Milchsäure 891, 975.
— aldehyd-acetal 162.
— ester 116, 383.
Milchzucker 193, 199, 227, 234, 246, 495.
Mono-acetonglucose **206.**
— acetyl-toluylendiamin 52.
— benzoyl-glucose 207, **208.**
— bromzimtaldehyd-acetal **155, 158.**
— chlorhydrin **833, 840,** 912.
— — s. a. Chlorhydrin, *α*-.
— chlormethyläther 113, **132.**
— methylglucose 225.
— saccharide 177ff.
— — Acetalisierung 153.
— — Alkylierung 119, 121.
Morin 341.
Morphin 113, 123, 126, 763, 835, 874.
— alkaloide, Ozonisation 311.
— glucosid 213.
Morpholchinon 555.
Muco-bromsäure 487.
— chlorsäure 487.
Myricetin 341, 769.
Myricyl-alkohol 661, 895.
— jodid **895.**
Myristinsäure 672, 861.

Naphthaldehyd 380.
Naphthalin 273, 314, 546, 664, 671, 815, 817, 826, 827, 856, 867, 872, 888, 981, 985.
— carbonsäure 984.
— diozonid 310.
— disulfonsäure 982, 983.
— sulfon-dioxynaphthalin 972.
— sulfonsäure 58, 972, 978, 991, 983.
— — methylester 979.
— tetrasulfonsäure 57, 981.
— trisulfonsäure 58, 983.
Naphthalsäure 670, 671.
Naphthazarin 60, 97, 550, 552, 601, 610.
α-Naphthochinon **546,** 551, 553, 971.
β-Naphthochinon **545,** 551.
Naphthochinone 88, 334, 335, 543ff., 598, 601, 605, 607, 610, 615, 616, 618, 622, 627.
— dioxim 614.
Naphthoesäure **657,** 676.
Naphthofluorenol-carbonsäure 87.
Naphtholäther-carbonsäuren 679.
Naphthole 24, 34, 48, **54, 56,** 89, 106f., 123, 153, 389, 544, 553, 592, 635, 810, 822, 834, 916, 981.
— äthyläther **123.**
— aldehyd 329, 358.
— carbonsäuren 682, 711, 745, 804.
— disulfonsäure **55.**
— kohlensäure-diäthylamino-äthylester 125.
— methyläther **106.**
— methylketon 90.
α-Naphtholorange **546.**
β-Naphtholorange **544.**
Naphthol-sulfosäuren 48, 58f., 984.
— — Natriumsalz 34.
Naphtho-nitril 657.
— phenazoxonium-salze 350.
— phenazthionium-chlorid 942.
— purpurin 552.
— resorcincarbonester 90.
— sulfone **53,** 57.
Naphthyl-äther 361.
— äthylketon 669.
— amine 54, 650, 851.
— — disulfosäure 55.
— — sulfonsäure 55, 58f., 984, 985.
— — sulfonsäuren → Naphthol-sulfonsäuren 55.
— disulfid 963.
Naphthylen-diamin 547, 710.
— — disulfonsäure 54.
— glykol 78.
— oxyd 78.
Naphthyl-hydrazin 461.
— isocyanat 10, **11.**
— methylketon 673.
— propionsäure 669.
— schwefelrhodanid 1005.
— sulfide 955.
Natracetessigester **706.**
Natrium, gekörnt **700.**
— äthyl 381.
— äthylat **94.**
— — alkoholfreies **701.**
— alkyle 73, 380, 407, 674.
— superoxydhydrat **269.**
Nicotinsäure 903.
Nitramino-anthrachinon 588.
Nitraniline 56, 533, 543, 622, 798, 808, 890, 941, 988.
Nitranilsäure **539,** 606.
Nitrile, Verseifung 655f.

Nitriloxyde 381.
Nitro-acetmetanilsäure 57.
— aldehydrazone 433.
— alizarin 567, 589.
— alkohole 84.
— amino-anthrachinon 580, 588.
— — phenol 538, 540.
— anisol 115, **120.**
— anissäure 137.
— anthrachinon 558, 567, 568, 575, 580, 621, 951, 982.
— — disulfonsäure 584.
— — sulfonsäure 558, 576, 581.
— barbitursäure 634.
— benzalaceton 668.
— benzaldehyd 81, 152, 690.
— benz-diäthylacetal **405.**
— — hydrazide 414.
— benzochinon **538.**
o-Nitrobenzoesäure **666.**
p-Nitrobenzoesäure **665.**
Nitro-benzol 842, 994.
— — diazoniumchlorid 34, 1000.
— — sulfinsäure 999, 1000.
— — sulfochlorid 979, 987, 999.
— benzoylchlorid 3.
— benzyl-alkohol 39, 838.
— — bromid 17.
— — chlorid 39, 108, 838, 958.
— brom-anthrachinon 583.
— — benzonitril 45.
— chinizarin 590.
— chinon 543, 601.
— chlor-benzol 115.
— — benzylbromid **860.**
— — naphthaline 48, 984.
— — toluol 860.
— chrysazin 590.
— diazobenzol-hydrat 20.
— — imid 568, 539, 613.
— dibromkresol 919.
— dichlor-benzaldehyd 152.
— — naphthalin 984.
— diiminohydrochinon 539.
— dioxychinon 539.
— diphenyldisulfid 939, 962.
— dithioessigsäure 1010.
— essigsäure 745.
— formendisulfonsäure 977.
— hydroxylaminsäure 402, 663.
— indazol 52.
— isobutylglycerin **84**, 467.
— kresol 52.
Nitrolsäuren 15.
Nitro-methan 84, 1010.
— methoxy-anthrachinon 115.
— — benzaldehyd 868.
— — benzoesäure 868.
— methylanthrachinon 575.
— naphthalin 994.
Nitro-naphthalin-disulfonsäure 984.
— — sulfonsäure 984.
— naphthochinon 645.
— naphthol **54.**
— nitramino-anthrachinon 588.
— oxy-anthrachinone 567, 590.
— — benzaldehyd 867.
— — benzonitril **45.**
— — naphthochinon 552.
— — phenylpropionsäure-lacton 480.
— paraffine 84.
— phenanthrenchinon **555**, 556, 600.
— phenole 14, 53, 60, 82, 120, 137.
— — äther 115.
— — sulfonsäuren 991.
— phenyl-diazo-mercaptan-hydrosulfid 941.
— — disulfid 941, 958.
— — dithiochlorid 1005.
— — hydrazin 188, 411, 461, 616, 941.
— — mercaptan 939, 962, 1005.
— — milchsäurealdehyd 81.
— — propiolsäure 745.
— — schwefelchlorid 939, 958, 962, 1004.
— — thioglykolsäure 939.
— resorcin 58.
Nitrosaminpaste 34.
Nitroso-benzol **259.**
— dimethylanilin 400, 444, 1000.
— kresol 643.
— methylurethan 124f.
— naphthole 545f., 642.
— phenole 612, 851.
— xylidin 613.
Nitrosyl-bromid 869.
— chlorid **822**, 830.
Nitro-thiophen 966.
— thymol 566.
— toluidin 52.
— toluol 665, 864, 994.
— xylol 994.
— zimtsäure **668**, 862.
Nonanol-säure 503.
Nonyl-aldehyd 301, 306.
— — peroxyd 275.
— säure **686**, **690**, 717.

Octan-diol 165.
— olsäure 542, 543.
Octo-acetyl-diglucosyldisulfid 249.
— — isotrehalose 242, **243.**
— — lactose **246.**
— — maltose 246.
— — thiodigalaktose 248.
— — thioisotrehalose **248.**
— chloranthrachinon 572.
Octoin-tessarakaideka-carbonsäure-ester 714.
Octyl-alkohol 427, 894.
— säure 686.

Octyl-jodid 894.
Ölsäure 276, 306, 309.
— ozonid 297f., 300, **306.**
— — peroxyd 276, 297.
Önanthol 259, 328, 384, 424, 662, 686, 690, 717, 1039, 1041.
Önanthsäure **662.**
Opiansäure 137.
Orcin 43, 321.
— äther 344.
— monomethyläther 392.
— phthalein 368.
Organo-magnesiumverbb. 61, 131f., 379, 381, 675f.
— zinkverbb. 70.
Ortho-ameisensäureester 130, 155ff., **163, 164,** 731.
— benzoesäureester 163, **730.**
— essigester 163, 730.
— kohlensäure-ester **163,** 730f.
— säureester 163ff., 730.
Osazone 12.
— der Zucker **189**f.
Osone 190, 472.
Oso-tetrazone 436.
Oxäthyl-amine 174.
— phthalimid 174.
Oxalessigester 384, 404, 702, 710, 722.
Oxalester 73, 336, 529, 699, 702f., **723,** 764.
— säure-chlorid 719.
Oxalsäure 723, 742.
— allylester **726.**
— diäthylester 72, 336.
— — s. a. Oxalester.
Oxalyl-chlorid 454, 733.
Oxanilid 434.
Oxime **421**ff.
— äther 116.
Oxoniumsalze, primäre 318.
— sekundäre 321.
— tertiäre 338.
— quartäre 375.
Oxozon 281.
Oxozonide 287.
Oxy-acetamino-phenyl-xanthoniumsalze 373.
— aldehyde, Tiemann-Reimersche Synthese 387.
— amino-anthrachinone 568f.
— anthrachinone 48, 59, 102, 114, 119, 561ff.
— — Borsäureester 590.
— — phenyläther 360f.
— — sulfonsäure 59, **60.**
— azoverbindungen 26, 86.
— benzalacetophenon 357.
— benzaldehyd 259, **387.**
— benzaldehyd 259, **387, 391,** 425, 804, 855, 867.
o-Oxy-benzaldehyd s. Salicylaldehyd.
Oxy-benzdiazin-carbonsäure 52.
— benzoesäuren 5f., 86, 114, 141, 569, **667,** 681, **682, 683,** 745, 762, 809, 854, 856, 880, 983.
— — ester 507.
— benzol-azobenzoyl 616.
— — azoformamide 615.
— benzophenone 97.
— benzoyl-benzoesäure 571.
— — glucose **781,** 786.
— benzylalkohol **82,** 83, 113, 853.
— brom-anthragallol 578.
— — isovaleriansäureester 173.
— butanaldehyd **454.**
— caprolacton 486.
— chinaldin-carbonsäure 85.
— chinolin 874, 903, 1009.
— — sulfonsäure 870.
— chlor-anthrachinone 571, 578.
— — benzoylbenzoesäure 578.
— — isovaleriansäure-ester 173.
— — α-naphthochinon 554.
— — napthoylbenzoesäure 826.
— cinchoninsäure 748.
— cinnolincarbonsäure 52.
— cumarin 359.
— cyclopentan-carbonsäure 68.
— dichlorpurin 836.
— flavone 114, 119.
— flavoniumsalze 364.
— hydrochinon 27, **88,** 363, 389, 620.
— — acetat 625.
— — benzein 373.
— — phthalein 373.
— hydrozimtaldehyd 79.
— iso-buttersäure 85, 658.
— — — ester **699.**
— — phthalsäure **682.**
— — propylmalonsäure-lacton 481, **482.**
— jodnaphthochinon **878.**
— juglon 550.
— ketone 119.
— lactone 637f.
— methansulfonsäure 976.
— methoxyphenyl-xanthonium-salze 370.
— methyl-acetylencarbonsäure 883.
— — benzoesäure 39, **490.**
— methylen-acetessigester 638.
— — verbindungen 634.
— methyl-nitrophenol **82.**
— — oxybenzoesäuren 82.
— naphthacenchinon 592.
— naphthalindisulfonsäure 983.
— naphthochinone 548f., 878.
— naphthochinono-vinylglyoxylsäure 564.
— naphthoesäureester 737.
— naphthoylbenzoesäure 826.
— nicotinsäure-methylester 903.
— önanthsäure 503.

Oxy-paraconsäure 486.
— phenanthren 849.
— — chinon 556.
— phenyl-äthylalkohol 79.
— — carbithiosäure 1010.
— — crotonsäure 658.
— phenylendiamin 540.
— phenyl-essigsäure 79.
— — fluoron 374.
— — phenopyronium-salze 359.
— — xanthonium-salze 373.
— propiondiäthylacetal 429.
— propyl-dimethylamin **42.**
— — phenyldiäthylcarbinol 69.
Oxysäuren 647f.
— ester 68.
— — Alkylierung 116.
Oxy-tetrolsäure 883.
— tetraphenylmethan 23.
— thymochinon 527, 601, 614.
— toluylsäure 983.
— triphenyl-carbinol **61.**
— — essigsäure 61.
— valeraldehyd **454.**
— valerolacton 486.
— zimtaldehyd 356.
— xanthone 114, 119, 120.
— zimtsäure 685.
Ozon 21, **276**ff.
— Oxydationen mit 312.
— quantitative Bestimmung **282**f.
Ozonide, Gewinnung 283.
— Isolierung und Reinigung 290.
— Spaltung 294f.
— Zersetzungsgeschwindigkeit 295.

Paeonol 392.
Palmitinsäure **661**, 823, 839, 864.
Para-bromisobutyraldehyd 1040.
Paraconsäuren 492, **686.**
Para-cumaron 1036.
— cyan 1024, 1046.
— formaldehyd 1016, 1038.
— inden 1025, 1031.
— isobutyraldehyd 1040.
Paraldehyd 27, 324, 686, 689, 1024, 1038, 1040.
Para-propionaldehyd **1039.**
— saccharin **199.**
— — säure 197f., 495.
Pechmannsche Cumarinsynthese 500, **721.**
Pelargonidin 364.
Pelargonin **365.**
Pelargonsäure 301, 306.
Penta-acetyl-chlorogensäure **778**, 780.
— — digallussäure 781, 785.
— — gluconsäurenitril **186.**
— — glucose **203**, **204**, 464.
— — hemichlorogensäure 780.
Penta-benzoyl-catechin 783.
— — glucose 207.
— brombenzol **861.**
— chlor-äthan 791, 819, 911.
— — benzalchlorid 918.
— — benzaldehyd **918.**
— — jodbenzol 802.
— — pyrrol 825.
— — xylol 823.
— decansäure 672.
— decatetron 308.
— digalloylglucose 780, 786.
— erythrit **81.**
— galloylglucose 786.
— methyl-benzoesäure 680.
— — benzol 668, 680, 867.
— — catechin **781.**
— — digallussäure-methylester **782.**
— — diketo-cyclobutan 1036.
— methylen-carbinol 49.
— — diamin 49.
— — diquecksilberdibromid 946.
— — dithioglykol 937.
— — glykol 49.
— — methylamin 49.
— — sulfhydrat 945.
— methyl-glucose 224.
Pentan-diol 67.
— tetracarbonsäureester 713.
— tricarbonsäureester **714.**
Penta-oxy-anthrachinone 570.
— — benzophenon 759.
— pentaacetyl-digalloyl-glucose 780, 785.
— pentamethyl-digalloyl-glucose 786.
— trimethylgalloyl-glucose 786.
Penten-aldehyd 430.
— säure **687.**
Penthiophen 416.
Pentosen 179f.
Pentylen-glykol 165.
— oxyd **165.**
Pentyl-hydracrylsäureester 698.
Perameisensäure 252f., **267.**
Perbrom-benzoylbenzoesäure 572, 854.
Perbuttersäure 252f.
Perchlor-äthylen 791, 819, 911.
— anthrachinon 579.
— benzol 43.
— methylcarbinol 1003.
— methylmercaptan 977.
— phenol 43.
Peressigsäure 252f., **267**, 916.
Peri-naphthoyl-hydrazimethylen 616.
Perkinsche Synthese **683**ff.
Perpropionsäure 252f.
Phellandren 258, 270.
Phenacetin 138.
Phenacyl-acetessigester 706.
— essigsäure **720.**
— malonester 713.

Phenanthrachinon 593.
Phenanthren 314, 554, 849.
— chinon 67, 87, 335, 350, 443f., **554**, 599, 600, 602, 605, 607, 610, 613, 615, 621f., 624.
— — dicyanhydrin **610**.
— — dioxim 614.
— — monoxim **613**.
— — nitrat **335**.
— hydrochinon-monobenzoat 624.
Phenanthro-anthrachinon 571.
— phenazoxonium-salze 350f.
— — sulfat **350**.
Phenanthryl-benzoyl-o-carbonsäure 571.
Phenazoxin 347ff.
Phenazoxonium-perchlorat 349.
Phenetidin 113, 138, 798, 933, 988.
Phenetol **112**, 137, 324, 344.
Pheno-chinone 618f.
— cöroniumsalze 361.
— cumarin 358.
— cyoxoniumsalze 374.
Phenol 26, 28, 44, 80, 82, 102, 106f., 112, 121, 123, 137, 141, 159, 363, 387, 391, 521, 534, 681, 683, 721, 726, 728, 761, 793, 811, 825, 852, 854, 857f., 880, 916, 950, 981, 983, 985, 986.
— Oxoniumsalze 320f.
— äther 111f.
— — carbonsäuren 679.
— — Oxoniumsalze 341.
— — Oxoniumperchlorate **343**.
Phenolate 95f.
Phenol-disulfosäure 985, 986.
— ester 100f.
— glucoside 213, **463**, 776.
Phenolisches Hydroxyl, Bestimmung mit Brom und Jod **35**.
— — — Diazolösungen **33**.
— — — Natriumamid 35.
Phenol-jodidchlorid **804**.
— phthalein 338, 346, **721**, 881.
— — dimethyläther 346.
— sulfochloride 987.
— sulfonsäure 44, **47**, 86, 523, 851, 983, 985, 986, 991.
— trisulfonsäure 981, 985.
Pheno-naphthoxanthon 341, 365.
— pyroniumsalze 356ff., **357**.
— rosamin 374.
Phenoxy-acetamid 761.
— anthrachinon 115.
— essigester 382.
— essigsäure 886.
— methyldiphenyl-carbinol 382.
Phenyl-acetaldehyd 127, 142, 431, 498, 1020, 1022, 1023, 1039, 1041.
— — cyanhydrin 175.
— acetiminoester 159, 107.
— acetyl-acetaldehyd 171.
Phenyl-acetyl-acetessigester 706.
— — acetophenon 363.
— — carbinol 42.
— acetylen 127.
— — alkohol 84.
— — methylcarbinol 84.
— — natrium 75, 84.
— acetyl-malonester 90.
— äthyl-acetat 139.
— — alkohol **63**.
— — carbinol 74.
— äthylenglykol 39.
— äthyl-glucosid 217.
— — sulfid 965.
— alanin **870**.
— alkohol-dicarbonsäure-ester 85.
— allyläther **112**, 135.
— allylessigsäure 486.
— amino-anthrachinon 584.
— — essigsäure 649.
— angelika-säure 684, 685.
— anthranol 90.
— arsinsäure 920.
— azimido-chinon 610.
— benzoin **69**.
— benzyl-äther 126, 138.
— — sulfid 966.
— — sulfoxyd **966**.
— bernsteinsäure 657.
— brenztraubensäure 710.
— brom-milchsäure 38.
— — propionsäure 506.
— butadien 1019, 1021, 1023, 1030.
— buten-ozonid 292.
— buttersäure 676.
— butylenglykol 68.
— butylketon 134.
— carbaminsäure-hydrazid 615.
— carbithiosäure 1008, 1009, 1010.
— chinon 616.
— chlor-acetyl-chlorid 451.
— — keten-triäthylium **451**.
— — milchsäure 77.
— cinnamenylacrylsäure 685.
— crotonsäure **685**.
— cyan-benzolsulfamid 994.
— — propionsäure 657.
— desyl-propionaldehyd 431.
— — valeraldehyd 431.
— diäthyl-carbinol 74.
— diamino-chinon 540, 542.
— — hydrochinon 540.
— dianisylcarbinol 139.
— dibrompropionsäure 38, 40.
— diisoamyl-carbinol 73.
— dinaphtho-xanthan 366, 368.
— — xanthonium-salze 366.
— dioxy-naphthalin 90.
— — phenylpyroniumsalze 355.
— disulfid 929, 958.

Phenyl-dithiocarbazinsäure 416.
Phenylen-diamine 53, 435, 446, 519, 534.
— essigpropionsäure 711.
— o-sulfonylid 991.
Phenyl-essigester 529, 678, 702.
— essigsäure 313, 652, 659, 669, 685, 686, 693, 745, 927.
— flavoniumsalze 364.
— fluoron 373.
— galaktosazon 457.
— glucosazon **457.**
— glutaconsäure 716.
— — ester 695.
— glycerinsäure 42.
— glycin **597.**
— — carbonsäure 91, **597.**
— glykol 165.
— — säure-anilid 423.
— glyoxal 86.
— glyoxyl-dicarbonsäure 671.
— harnstoff 806.
— hydracrylsäure 38.
— hydrazide 190.
— hydrazin 12, 188ff., 409ff., 615, 793.
— — sulfonsäure 18.
— — verbindungen der Zucker 188ff., 456ff.
— hydrazone **410**f.
— hydrochinon 616.
— hydroxylamin 88, 517.
— jodidchlorid **802.**
— isoamylmethylcarbinol 73, 407.
— isocrotonsäure 686, **687**f.
— isocyanat 9f., **10**, 20, 22, 143, 680, 1021, 1047.
— kohlensäuren 100.
— lactosazon 467.
— malonsäureester **703**, 712.
— maltosazon 457.
— methyläthylenoxyd 167, 171.
— methylen 1015.
— methyl-glycidsäureester **169.**
— — hydrazin 615.
— — isoxazol 439.
— — keten 450, 1035.
— milchsäure 38.
— naphthalin 546.
— — dicarbonsäure 1037.
— — — anhydrid 1038.
— naphthochinon 546, 601, 602.
— naphthopyroniumsalze 358.
— naphthyldisulfid 958.
— osazone **456**f.
— oxalessigester 703, 710.
— oxy-chinolin 85.
— — propionsäure 658.
— — pyroniumsalze 358.
— — valerolacton 486.
— paraconsäure 496, **686.**
— phenetol 139.
Phenyl-phenopyronium-salze **357**, 361.
— propandiol 63.
— propiolaldehyd-diisobutyl-acetal **161.**
— propiolsäure 745, 1037.
— — ester 1037.
— — ozonid 292.
— propionsäure 676, 745.
— propylenglykol 68.
— propylketon 135.
— pyrazole 138.
— pyridin 671.
— pyrrolin 402.
— schwefelrhodanid 1005.
— schwefelsäuren 100.
— sulfaminsäure 994.
— sulfid 940, 965.
— sulfoessigsäure 968.
— sulfondioxynaphthalin 971.
— sulfoxylsäure 1003.
— tetrahydropyridin 402.
— tetrasulfid 958.
— thio-biazolinthiol **416.**
— — glykolsäure 966.
— — salicylsäure 949.
— tolyl-keton 670.
— — sulfon 970.
— triketobutan 445.
— trimethyl-ammonium-bromid 861.
— — — hydroxyd 126.
— — pyrazolin 410.
— vinyl-äthyläther 127, **129**, 134, 142.
— — alkyläther 129, 134.
— — methyläther **129.**
— — essigsäure 89.
— — propyläther 134.
— xanthanol 359.
— xanthenol 23.
— xanthonium-carbonsäure-salze 360.
— — salze 359.
— zimtsäure 685, 697.
— — methylester 694.
Phlobaphene 768.
Phloracetophenon 765.
Phloretin 765.
Phloroglucid 767f.
Phloroglucin 27, 45, 53, 106, 113, 321, 363, 389, 620, 635, 682, 721, 760, 761, 764, 775, 781, 783, 788.
— glucosid 213, 788.
— trimethyläther 121, 343, 344, 530.
Phloron 518, **519.**
Phoron 307, 431.
— diozonid **307.**
Phosgen 6, 66, 101, 625, 680, **801**, 822, 824, 834.
Phospham 739.
Phosphorigsäure-ester 100, 101.
Phosphortrichlorid 15.
Phthalaldehydsäure 69, 488.
Phthalan 39, 69.

Phthaldialdehyd 310.
Phthaleine 26, **721.**
Phthalid 69, 488ff., **490**, 506.
— essigsäure 485.
Phthalidine 90.
Phthalid-oxalester 703.
Phthalimid 174, 401, 489f., 750.
Phthalimido-brompropionsäure 873.
— fettsäuren 873.
— propionsäure 873.
Phthaline 90.
Phthalmonopersäure **266.**
Phthalonsäure 504, **671.**
Phthalsäure 559, 666, **670**, 887.
— anhydrid 8, 17, 26, 489f., 505, 559, 570, 592, 691f., 719.
Phthalyl-acetylaceton 363.
— alanin 873.
— alkohol 39.
— benzoylaceton 363.
— chlorid 512, 558, 720.
— essigsäure 692.
Phytochemische Reduktion v. Aldehyden und Ketonen **426f.**
— — — Diketonen **436f.**
Picen 592.
— chinon 592, 607.
Picolin 83.
— jodmethylat 400.
— säure 903.
Pikramid 636.
Pikrinsäure 106, 540, 634, 638, 861, 986.
— äther 635.
Pikro-toxinonsäure 302, 311.
— toxinsäure 302, 311.
Pikryl-chlorid 636, 970.
— sulfid 969.
Pilocarpin 429.
Pimelinsäure 677, 711, 717.
— ester 701.
Pinakolin 669, 672, 863.
— umlagerung 92.
Pinakon 871.
Pinen 77.
— ozonid 293, 297.
Pinonsäure 669.
Pinoyl-ameisensäure 669.
Piperonal 329, 690, 826.
— dimethylacetal **405.**
Piperylen 1030.
Pipitzahoinsäure 614.
Pistacia-gerbstoff 760.
Poly-amylosen 227, **239f.**
— cyclopentadiene 1031.
— glykolid 1013, 1051.
— — s. a. Glykolid.
— glyoxal 1026.
— itaconsäureester 1021.
— methacrylsäure 1033.
— oxychinone 528, 530.
Poly-oxymethylen 1038, **1041.**
— — s. a. Formaldehyd u. Trioxymethylen.
— saccharide 233ff.
— — Alkylierung 119.
— salicylide 1051.
Populin 775.
Prehnitenol 618.
Propanal-disulfonsäure 977.
— trisulfonsäure 977.
Propargylbromid 900.
Propenyl-benzole 1014.
— phenoläther, Oxyde 167, 171.
Propiolacton 480, 504.
Propiolsäure 1015, 1037.
Propion-aldehyd 73, 92, 151, 171, 686, 886, 977, 1039, 1041.
— nitril 659.
— säure 633, 659, **661**, 676, 685, 891.
— — ester 529, 693, 700, 702.
Propionyl-ameisensäure 658.
— chlorid 71.
— essigester 700, 707.
— peroxyd 252.
— propionsäure-ester 699, 700.
Propiophenon 381, 698.
Propyl-acetylen 675.
— — carbonsäure **675.**
— äthyl-phenopyronium-salze 358.
— alkohol 16, 61, 661, 859, 889.
— amin 251.
— — peroxyd 251.
— bromid 863, 872.
— chlorid 901.
Propylen 889, 1026.
— bromid **863.**
— chlorid 818.
— glykole 383.
— oxyd 62, 171f.
— ozonide 292.
Propyl-galaktosid 217.
— glucosid 216.
Propyliden-glykolacetal 151.
Propyl-jodid **901.**
— malonsäureester **712.**
— mercaptan 931, 936.
— oxynaphthoesäure 677.
— paraconsäuren 686.
— piperidin 875.
— pseudocumylketon 673.
— pyrogallol-dimethyläther 530.
— sulfid 932.
— tolylketon 673.
Protocatechu-aldehyd 118, 689, 761.
— nitril 788.
— säure 682, 762, 764, 775.
Prulaurasin 213.
Pseudo-cumidin 519, 994f.
— — sulfosäure 995.
— cumochinon 519.

Pseudo-cumochinon-oxim 613.
— cumolsulfonsäure 985, 991.
— cumyl-aldehyd 388.
— — sulfaminsäure 994.
— nitrole 15.
— phenanthrazoxonium-hydroxyd 351.
— phenole 24.
— säuren 639.
Pulegonozonid 315.
Purin 897, 914.
Purine 836, 838.
— glucoside 215.
Purpurin 97, 561, **562f.**, **567**, **568**, 601.
— chinon 569.
— sulfonsäure 567.
Purpuroxanthin 568, 570, 602.
Pyranthridon 595.
Pyranthron 594.
Pyrazine 402.
Pyrazole 610.
— carbonsäure 746.
Pyrazoline 410, 438f.
— carbonsäure 746.
Pyrazolinreaktion von Knorr **439.**
Pyrazolone 638, 836.
Pyrazol-tricarbonsäure 746.
Pyren 592.
— chinon 592.
Pyridin 664, 761, 911.
— bromide 856, 870.
— carbonsäure 671.
— dicarbonsäure 670, **671.**
Pyridyl-aldehyd **297**, 307, 400, **401.**
— alkohole 83.
— mercaptan 937.
Pyrogallol 28, 46, 363, 389, 570, 620, 682, 746, 761, 764, 1022.
— carbonsäure 124, 682, 762.
— dialkyläther 137.
— trialkyläther 137.
Pyron 338f.
Pyronine 374.
Pyrrol(e) 429, 430, 825, 881, 894, 1017, 1020f., 1036.
Pyrrolidon 927.

Quebracho-extrakt 777.
— gerbstoff 760.
Quecksilber-alkyle 74, 675.
— nitrophenyl-mercaptid 961.
Quercetin 341, 364, 759, 781.
— pentamethyläther 364.
Quercitrin 181, 776.

Raffinose 237.
Reduzierende Acetylierung 2.
Resacetophenon **392.**
Resazurin 344.
Resorcin 28, 45, 53, 57, 96, 363, 369, 392, 403, 682, 721, 761, 764, 853, 866, 983, 1009.
Resorcinbenzein 369, 374.
— diäthyläther 344.
— dimethyläther 344.
— glucosid 213, 788.
— glucosid 213, 788.
— kohlensäurehydrazid 415.
— monomethyläther 392.
— phthalein 854.
Resorcyl-aldehyd 121, 329, 358, 393.
— säure **47**, 682, 760.
Resorufin 344.
Retenchinon 556, 592, 602.
Rhamnal 218.
Rhamnazin 341.
Rhamnetin 341.
Rhamninotriose 237.
Rhamnit 196.
Rhamno-nonose 184.
Rhamnose **181**, 184, 421.
— nitrophenylhydrazon 461.
Rhodamin 721.
Rhodan-anthrachinon 608, 940.
— hydrochinon 608.
Rhodeose 181.
Rhodinal 11.
Rhodizonsäure **528**, 530.
Riboketose-methylphenyl-osazon 459.
Ribose **181.**
Ricinusölsäure 310.
Rohrzucker 226, 457.
Rosaminsalze 373.
Rosanilin 403.
Rufigallussäure 569, 572.
Rufol 106.

Saccharin **198**, 638.
— quantitative Bestimmung **993.**
— säuren 197f., 495.
Saccharon 198.
Safrol 304.
Sajodin 792, 889.
Salicylaldehyd 329, 356, 363, **387**, **397**, 398, 425, 501, 638, 689, 743.
— methyläther 761.
— — cyanhydrin 659.
Salicyl-alkohol 768.
— — benzoylglucosid 775.
— — s. a. Saligenin.
Salicylide 1013, 1051.
Salicylsäure 86, 114, 116, 337, 397, **681**, 683, 711, 726, 742, 793, 839, 841, 852, 880, 891f., 916, 950.
— volumetrische Bestimmung 857.
— chlorid **839**, **841.**
— ester 65, 124, 141.
— methylester 776.
— phenylester **726**, 776.
— salicylsäure 1051.
Saligenin 853.
— methyläther 113.

Salinaketon 418.
Saliretin 768.
Salpetrigsäure-ester 99, 100.
Sambunigrin 213.
Santen 296.
Säure-amide **636**, **735**f.
— — Verseifung **654**.
— anhydride **731**f.
— chloride **636**, **733**f., **834**.
— cyanide **396**, 1043.
— ester **635**, **725**f.
— — Oxoniumsalze 336.
— nitrile **738**f.
Säuren, Esterifizierungsgeschwindigkeit 645.
— Identifizierung 650.
— Konstitutionsbestimmung 645f.
— Leitfähigkeitsbestimmung und Dissoziationskonstante 641, 645.
— Metallsalze 639.
— Oxoniumsalze 336.
Schäffersalz 34.
Schleimsäure **193**.
Schwefelkohlenstoff 416, 934, 975.
Schwefligsäure-äthylester **99**.
— ester 99ff.
Seleno-isotrehalose 249.
Semicarbazid 412, 439, 615.
Semicarbazone **412**.
Senföle, Polymerisation 1021.
Silbersalze org. Säuren **639**.
Siliciumtetrachlorid 102.
Sinigrin 247.
Sitosterin-glucosid 213.
Sorbinsäure **690**, 1033.
Sorbit 12, 153, 184, **196**.
Sorbose **184**.
— nitrophenylhydrazon 461.
Stachyose **238**.
Stärke 119, 227.
Stearinsäure 716, 861.
Stearolsäure 306, 310.
— dijodid 839.
Stickoxyd **830**.
Stickstoffwasserstoff-säure 608.
Stilbazol 296, 307, 401.
Stilben 258, 912, 928, 989, 1014, 1018, 1019, 1028.
— dibromid 42.
Strychnin 856.
Styphnin-säure **777**.
Styrol 506, 928, 1014, 1018, 1019, 1021, 1022, 1023, 1027.
— homologe 1017.
— oxyd 167, 175.
Suberon 330, 502.
Succinaldehydsäure 487.
Succinamid-glucosid 213.
— säure 736.
Succindialdehyd **300**, 304, 429, 1042.
Succindialdehyd-diacetal **429**.
Succinyl-diessigsäure 719, 745.
Succinylo-bernsteinsäureester 525, **700**.
Sulfamid-benzoesäure **667**.
Sulfamide 987f., 993.
Sulfaminsäuren 994.
Sulfanilsäure 541, 856f., 980, 994.
Sulfene 912, 989.
Sulfinsäuren **996**ff.
Sulfochinone 989.
Sulfochloride 986ff.
Sulfo-dibromamide 994.
— dichloramide 994.
— harnstoff 903.
— jodide 987.
— kohlensäure 941.
Sulfonal 933.
Sulfone **964**ff.
Sulfon-essigsäure 975.
Sulfoniumperchlorate 957.
Sulfonsäuren **973**ff.
— Alkalischmelze 56ff.
Sulfonylide 991.
Sulfoxyde **964**ff.
Sulfurylchlorid 824.
Sumachgerbstoff 758.
Syringasäure 138.

Tagatose-methylphenyl-osazon 459.
Tannase 775, **776**.
Tannine 757.
Tannin 209, 758, 761, **770**, 773.
— Acetylierung **778**.
— Hydrolyse des chinesischen **774**.
— Methylierung des türkischen **782**.
Tannomelansäure 599.
Tartronsäuren 718.
Teraconsäureester 694.
Terephthalsäure **661**, **666**, 677.
— dimethylester **727**.
— ester 507.
Terpin 77.
Terpineol 111, 314.
— methyläther 111.
Terpinhydrat 77.
Tetraacetyl-diamino-chinon 540.
— galakto-lacton 470.
— gluconsäurelacton 505.
— glucose 204, 786.
— mentholglucosid **214**, **465**.
— phenolglucosid **464**.
— theophyllinglucosid **215**.
Tetra-amino-anthrachinon 583.
— amylose 239f.
— benzoylglucose 207.
Tetrabrom-anthracen 571.
— anthrachinon 567.
— anthrachryson 576.
— brenzcatechin 516.
— butan 909.

Tetrabrom-o-chinon 515, 516, 601, 617.
— chrysazin 574, 576.
— diphenylamin **849.**
— fluorescein 791, 851.
— fuchsin 903.
— indigo 849.
— kohlenstoff 797.
— methyl-äthyldichinol 67.
— — chinol 843.
— naphthochinon 554.
— phthalsäure 572.
— resorcinphthalein 854.
— thiofluorescein 933.
— toluchinol 67.
— xylol 847.
Tetrachlor-äthan 791, 823, 909f.
— anthracen 571.
— anthrachinon 572, 578, 579.
— benzol 44, 817.
— benzoylbenzoesäure 578.
— chinizarin 579.
— o-chinon 335.
— diamino-anthrachinon 586.
— dihydro-anthracen 807.
— dinitrobenzol 115.
— fluoren 841.
— hydrochinon 599, 616.
— indigo **805.**
— jodbenzol 802.
— kohlenstoff 683, 791, 796, 801, 814, 817.
— naphthalin 553.
— naphthochinon 554.
— phenol 825.
— phthalsäure 579.
— pyrrol 825.
— toluol 817.
Tetra-fluorkohlenstoff 796.
— galloyl-erythrit 754, **780**, 786.
— — methylglucosid 786.
— glucosan 245.
Tetrahydro-carvon 330, 502.
— diäthyl-dioxychinon 529.
— naphthalinsulfonsäure 985.
— naphthol 24, 389.
— naphthylen-glykol 39.
— — oxyd 79, 172.
— pyridine 1017, 1036.
— salicylsäure 711.
— thiophen 952.
— toluol 64.
— xanthoniumchlorid 363.
Tetrajod-äthylen 881.
— diphenylen-dioxyd 880.
— phenolphthalein 881.
— phthalsäuren 887.
— pyrrol 881, 894.
Tetraketone 446.
Tetraketo-tetrahydro-naphthalin 552.
Tetralaevoglucosan 245.
Tetralin 865, 985.
Tetralin-sulfonsäure 985.
Tetramethoxy-diphenylamin 345.
Tetramethyl-äthylen 870.
— äthylenglykol 68.
— äthylenmilchsäure **697.**
— äthylenoxyd 172, 175.
— benzoesäure **668.**
— benzol 886.
— bernstein-äthylestersäure **729.**
— catechin 778, 781.
— diamino-chinon 527, 541.
— — diphenylcarbinol 104.
— diketo-cyclobutan 450, 1025.
— — hexamethylen 618.
Tetramethylen 748.
— carbinol 49.
— glykol 93.
— methylamin 49.
— oxyd 93.
Tetramethyl-glucose 224, **226.**
— jodbenzol 886.
— methylglucosid **116**, 224, **226.**
Tetranitro-anthrachinon 581.
— anthrachryson 581.
— diaminoanthrachinon-urethan 587.
— dicyandiphenyl-disulfid 969.
— dimethyldiphenyl-sulfid 969.
— diphenyl-disulfid 965.
— methan 20.
— naphthalin 550.
— tetramethylanthrachinon 599.
Tetraoxy-anthrachinon 569, 570.
— benzol 53, 607.
— chinon **528**, 530, 634.
— naphthalin 553.
Tetraphenyl-äthan 134.
— äthanol 74.
— äthylen 452, 808, 827, **921.**
— — chlorid **808**, **827.**
— butadien 498.
— chinodimethan 506.
— cyclobutan 1028.
— diketocyclobutan 1036.
— dioxopentan 355.
— pyroniumsalze 355.
— silikat 102.
— thiophen 927f., 969.
— p-xylylen 452, 506.
Tetrarin 786.
Tetrasalicylid 1015, 1051.
Tetrasalicylsäure 1051.
Tetrathioäthyl-chinon 621.
Tetrinsäure 638.
Tetrolsäure 671.
Tetronal 933.
Tetronsäure 634, 638, 886.
Theobromin-glucosid 213.
Theophyllin-glucosid 213, **215.**
Thianthren 942, 972.
— dichlorid 966.

Thienyl-acrylsäure 685.
— chinolincarbonsäure 935.
Thio-acetamid 927.
— acetophenon 929. 1045.
— äther **948**ff.
— ameisensäure 1006.
— amide 740.
— anilin 928.
— benzamid **740.**
— benzanilid **740.**
— benzoesäure 622, 1008.
— benzoylchlorid 1008.
— biazole 416.
— chinanthren 934.
— chinoline 982.
— chromsäure 607.
— diazoäther 950.
— diglykol 934.
— — chlorid 934, 969.
— — — sulfon **969.**
— — säureester 930.
— diphenylamin 928, 955.
— essigsäure 931.
— fluorescein 933.
— glucose 247f., 472.
— — silber **248.**
— glykolsäure **939**, 944, 945.
— harnstoff 937.
— isotrehalose **249.**
— ketone 1045.
— kresol 807, 931, 942.
— — methyläther 952.
Thiol-benzoesäure 677.
— propionsäure 677.
— säuren 677.
— toluylsäure 677.
Thionaphthen 969.
— anthracen-indolignon 596, **599.**
Thio-naphthol 938.
— naphthylamin 956.
Thionessal 969.
— sulfon **969.**
Thionyl-chlorid 99, 636f., 839, 929.
— diglykolsäure 965.
Thiophen 430, 887, 927ff., 934, 952, 966, 969, 980.
— carbonsäure **679.**
— dicarbonsäure-ester 930.
Thiophenin 935.
Thiophenol 621, 929, 931, **938**, 940, 943, 958, 962.
— chlorphosphin 943.
— glucosid 213.
— lactosid 213.
— phosphin 943.
— sulfonsäuren 940.
Thiophen-sulfonsäure 980.
Thiophenyl-naphthylamine 956.
Thio-phosgen 1007, 1011.
— pyrrolidon 927.
Thio-salicylsäure 937.
— säure 1006f.
— schwefelsäuren 995.
— schwefelsäure, Na-Salz 608.
— semicarbazone 413.
— tolen 927.
— toluidin 928.
— xen 927.
Thujon 420.
Thymochinon **523**, **524**, 536, 599, 615, 616, 627.
— dioxim 536, 613.
— monoxim 536, 613.
Thymohydrochinon 599.
Thymol 523, 536, 613, 879, 893.
— äthyläther 342.
— — nitrat **342.**
— benzyläther 342.
— butyläther 342.
— carbonsäure 682.
— methyläther 342.
Tiemann-Reimersche Synthese 387.
Titansäure 254.
Tolan 883.
— dijodid **883.**
o-Toluchinon 516.
p-Toluchinon 518, 542, 600, 601, 605, 615, 616, 618, 621, 625.
— dioxim 613.
Toluhydrochinon 521, 682.
— phthalein 373.
Toluidin 51, 518, 622, 623, 650, 656, 761, 877, 928, 988.
Tolunitril 656, 659.
Toluol 134, 668, 680, 813, 814, 817, 81 , 827, 867, 970, 980, 998.
— disulfonsäure 981.
— nitrobenzolsulfamid 971.
— ozonid 292.
— sulfamid 667, 993.
— sulfamino-anthrachinon 582.
— sulfaminsäure 993.
— sulfinsäure **998**, **999.**
— sulfochlorid 4, 122, **807**, 841, 979, 986, 993.
— sulfojodid 987.
— sulfondiphenylamid 993.
— sulfonsäure 842, 970, 979, 981, 983, 985, 986.
— — äthylester 979.
— — chlordinitrophenyl-ester 841.
— — ester 5, 122.
— thiosulfonsäure 999.
Toluyl-aldehyd 328, **380**, **386**, 388, 693.
— alkohol 61.
Toluylen-diamin 435.
Toluylsäure **659**, 664, 666, 679, 849, 983.
— anilid **680.**
— methylester 64.
Tolyl-bromid 677.

Tolyt-chinonimid 520.
— dibrom-disulfid 850.
— diphenylcarbinol **64.**
— hydroxylamin 521.
— isovaleriansäure 669.
— jodidchloride 802.
— methylsulfid 850.
— säure 87.
— tartronsäure-ester 85.
— xanthoniumsalze 359.
Traubensäure 606.
Trehalose **236.**
Triaceton-alkohol 75.
Triacetyl-chlorogensäure 780.
— galloylchlorid 785, 786.
— galloyl-tetracetyl-glucose 781.
— gallussäure 784, 786.
— glucal 217, **219.**
— — dibromid 218, **220.**
— — dichlorid 218, **221.**
— hydroglucal **219.**
— lävoglucosan 205.
— methylglucosid-bromhydrin **209**, **221**, 229, 918.
— — chlorhydrin **222.**
— methyl-isorhamnosid **210.**
Triäthyl-carbinol **71.**
Triäthylen-peroxyd 253.
Triäthyl-sulfonium-jodid 954.
— — verbindungen 957.
Trialkyl-acetophenone 673.
— essigsäuren 673.
— succinaldehydsäuren 487.
Triallyl-carbinol **72.**
Triamino-anthrachinon 583.
— benzol 53.
— phenol 540.
Triamylose 238f., **240.**
Trianisyl-benzol 138.
— carbinol 327, 338, 345.
Triazo-hydrochinon 609.
Tribenzoyl-acetonglucose **207.**
— glucose 207, **208**, 783.
— methan 445, **446.**
Tribrenzcatechin-aluminium-säure 96.
— ferrisäure 96.
Tribrom-acetessigsster 385.
— acetonitril 1045, 1049.
— anilin 984.
— anthraflavinsäure 575.
— benzoesäure 727.
— benzol 1015, 1037.
— chinon 534, 601, 611.
— flavopurpurin 575.
— fluormethan 797.
— indigo 849.
— kresol 919.
— oxyxylylenbromid 860.
— phenol 26, 851f.
— — bromid 534, 852.
Tribrom-bromid-glucosid 213.
— toluchinon 535, 536, 611.
— xylenol 860.
Tricarbomethoxy-gallussäure **7.**
Trichinoyl 530.
Trichlor-acetessigester 385, 703.
— — Diazoanhydrid 385.
— acetimino-ester 947.
— — thio-äthylester 1007.
— — — methylester 947, 1007.
— aceton 385.
— acetonitril 947, 1045, 1048.
— acetyl-acrylsäure 606.
— — chlorid 385.
— äthan 163, 823.
— äthyläther 820.
— äthylalkohol 70.
— äthylen 791, 819, 911, 918.
— — ozonid 292.
— äthylol-picolin 83.
— anthracen 571.
— anthrachinon 576, 578.
— benzol 579, 817, 919.
— benzoyl-benzoesäure 578.
— chinon 611, 625.
— essigsäure 662.
— hydrin 818.
— hydrochinon 599.
— isopropylalkohol 70.
— jodbenzol 802.
— methoxy-o-chinon 516, 538.
— methyl-phenylcarbinol 81.
— — sulfochlorid 975.
— — sulfonsäure 975.
— naphthochinon 554.
— nitranilin 808.
— oxychinon 538.
— oxyhydrochinon-dimethyläther 516.
— phenol **44**, 532.
— phenyl-chlorharnstoff 806.
— propan 38.
— purin 914, 915.
— pyrrol 825.
— tertiärbutyl-alkohol 85.
— toluchinon 535, 611, 810.
— toluol 817.
— xylol 815.
Tricyan-dibenzyl 659.
Tridecylamin 656.
Tridekanitril 656.
Trifluor-methylcyclohexan 914.
— toluol 914.
Trigalloyl-glucose 787.
— glycerin 754, 786.
Triindol 1036.
Trijod-anilin 877, 884, 890.
— benzol 885.
— essigsäure 886.
— imidazol 882.
— kresol **880.**

Trijod-phenol 880.
— toluidin 877.
Triketo-hexan **444.**
Triketone 441.
Triketo-pentan 444.
Trimesinsäure 1015, 1037.
— ester 701.
Trimethoxy-benzoylaceton 363.
— chlordinitrobenzol 115.
— cumarin 364.
Trimethyl-acrylsäure-ester 696.
— äthylen 77, 126, 479, 807, 870.
— äthylpyrrol 1036.
— amin 143, 988.
— benzol 885.
— brenztraubensäure **669.**
— carbinol 65, 76, 761, 833, 895.
Trimethylen-bromid 42, 713.
— dicarbonsäure 491.
— disulfon-sulfonal 973.
— mercaptan 940.
— pyrrolderivate 424.
— rhodanid 940.
— sulfhydrat 945.
Trimethyl-essigsäure 61, 635, 672.
— gallusaldehyd 396.
— gallussäure 138, 141, 142, 396.
— — methylester 782.
— glucose 224f.
— heptatrien 507.
— ketol 69.
— methylglucosid 224, **225.**
— phenolammonium 126.
— phenylammoniumjodid 143.
— pyrogallol 139, 530.
— pyronium-perchlorat **354.**
— sulfonium-bromid 952.
— — jodid 954, 957, 960.
— — — dibromid 957.
— — — dichlorid 957.
— — trijodid 957, 960.
Trinitro-anisol 137.
— benzoesäure 667, 745, 838.
— benzylchlorid 838.
— phenolsulfonsäure 991.
— resorcin 777.
— thioanisol 969.
— toluol 667.
Trional 933.
Triosen 177f.
Trioxy-anthrachinone 97, 561ff.
— benzoesäure 745.
— — s. a. Gallussäure.
— benzoyloxybenzoesäure 6.
— methylen 61, 70, 73, 84, 132f., 405, 1016, 1039, **1041.**
— — s. a. Formaldehyd und Polyoxymethylen.
— naphthalin 88, 548f., 982.
— naphthochinon 552.
Trioxy-purin 836.
— valeriansäure 493.
Triphenyl-acetonitril 659.
— acrylsäure 691.
— äthanol **74.**
— carbinol 17, 22, 65, 73.
— — e, Reaktionen 21f.
— — anilin 23.
— chlormethan 22, 74, 108, 676.
— essigsäure 60, 652, 659, **676.**
— furyläthanol 74.
— methan-carbonsäure 90.
— — farbstoffe 22.
— methyl 375.
— — amin 50.
— — disulfid 1003.
— — natrium **74.**
— — schwefelchlorid 1003.
— — sulfonsäure 22.
— paraldehyd 1020.
— pyroniumsalze 355.
— pyrrylmethan 23.
— thiocarbinol 1003.
— vinylalkohol **452.**
Tripropylcarbinol 66.
Tripyrrol 1036.
Tribenzoylcyanid 1043.
Trithio-aldehyde 1044.
— acetaldehyd **1044.**
— ameisensäureester 945.
— cyansäure-methylester 936.
— digalaktose **473.**
— formaldehyd 951, 1044.
— ketone 1045.
— purin 915.
Tri-trimethylgalloyl-glucose 787.
Tropasäure 658.
Truxen 1025.
Truxillsäuren 1018, 1019, 1024, 1026, 1034.
Truxinsäuren 1015, 1034.
Tyrosin 649, 793, 857, 877.

Umbelliferon 359, 501.
Undecylsäure 310, 748.
Undekandion 419, 443.
Undekatrion 308.
Unterbromige Säure 853, 866, **869.**
Unterchlorige Säure 77, 821.

Vacciniin 786, 787.
Valeral-cyanessigsäure **691.**
Valeraldehyd 690, 691, 717.
Valeriansäure 633.
— isoamylester 336.
Valero-lacton 504, 506, 688, 724, 1051.
— phenon 698.
Valeryl-essigester 700.
— peroxyd 252.
Vanadinsäure 254.

Vanillin 118f., 258, 299, 304, 328, 329, 761, 763.
— glucosid 213.
Veratrol **118**, 123, 125, 137.
Veratroyl-chlorid 396.
Veratrum-aldehyd **119**, **396**, 871.
— säure 396.
Veratryl-aldehyd 694.
— dimethylfulgensäure 694.
Vinyl-acetat 1032.
— acrylsäure 1033.
— äthyläther **128**, 168, 1021, 1032.
— bromid 39f., 1019, 1022, 1032.
— chloracetat 1032.
— chlorid 821, 1019, 1021, 1032.
— essigsäure 494, 677.
Vinyliden-oxanilid 434.
Vinyl-methylketon 1032.
— sulfonanilid 988.
Violanthren 594.

Wasserstoff-superoxyd **267**, 395.
Weinsäure 633.
— diäthylester 874.
— diphenylester 726.
Wurtzsche Synthese 679, 718.

Xanthanol 352, 365, 368.
Xanthine 836.
Xanthogensäure 621.
— arylester 940.
— ester 17.
Xanthon 67, 338, 358f.
Xanthydrol 23.
Xylenol-äther 343.
— methyläther 344.
Xylidin 518, 623, 980.
Xylit 196.
Xylochinon 518, 523, 524, 542, 613, 615, 618, 621, 627.
— dioxim 613.
— monoxim **613**.
Xylo-hydrochinon 89, 618.
— ketose-methylphenyl-osazon 459.
Xylol 666, 680, 823, 847, 867, 879, 980.
— sulfochlorid 979, 987.
— sulfosäure 523, 979, 980, 983, 985.
Xylose **180**, **181**, 120.
— benzylphenylhydrazon **460**.
— imin 231.
— nitrophenylhydrazon 461.
Xylyl-aldehyd **388**.
Xylylen-alkohol 39, 661.
— oxyd 39.
— sulfhydrat 931, 945.
Xylyl-hydroxylamin 89.
— säure 680.

Zeiselsche Methoxylbestimmung **144**f.
Zimtaldehyd 304, 328, 431, 199, 685, 688, 761, 1042.
— acetal 152.
— cyanhydrin 658.
Zimt-alkohol 117.
— o-carbonsäure 24, 485, 653, 724.
Zimtsäure 77, **668**, **685**, **688**, **689**, 745, 866, 911, 928, 1011, 1015, 1018, 1019, 1021, 1034.
— allylester 1022.
— amid **736**.
— anhydrid **732**.
— dibromid 911.
— ester **693**, 1018, 1021, 1033, 1035.
— nitril 691.
Zinkalkyle 70f.
Zucker, Abbau 184, 466f.
— Acylderivate 154, 202.
— Alkylierung 116, 119, 154, 224f.
— Anhydroderivate 211f.
— Aufbau 184, 466f.
— Hydrazinderivate 188f., 456f.
— Oxydation 191.
— partielle Acylierung 3, 205.
— Reduktionsprodukte 194.
— — ungesättige 217.
Zucker-alkohole 196.
— säure **193**.
Zweikernchinone 596.

Autorenregister.

Aarland 745.
Abderhalden 176, 772, 791, 793, 799, 830.
Abderhalden u. Guggenheim 790, 877, 899.
Ach u. Knorr 667.
Ackermann 928.
Acree 22, 69, 73, 676.
Adams u. Williamson 934.
Adolphi 757.
Ador 719.
Ador u. Meier 680.
Adrianowsky 998.
Ahrens 386, 617, 1036.
Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation 44, 46, 57, 60, 100, 101, 572, 575, 581, 816, 824, 833, 863.
Albrecht 84, 616, 782, 977.
Alefeld 310.
Alessandri 116.
Allen u. Kölliker 22, 142.
Allihn 825.
Almedingen 1037.
Aloisi 791.
Alsberg 152.
Anderson 581.
Andreasch 974.
Andrejew 1026.
Andreoni u. Biedermann 54.
Andresen 536.
Andrich u. Le Blanc 862.
Andrijewski 697.
Angeli 402, 595, 649.
Angeli u. Angelico 742.
Angeli, Angelico u. Fanara 663.
Angeli u. Mole 1028.
Anger 721.
Angerstein 836.
D'Ans 916.
D'Ans u. Friederich 916.
D'Ans u. Kneip 252, 253, 258, 259, 265, 267.
Anschütz 101, 556, 634, 653, 721, 730, 732, 733, 734, 736, 738, 930, 987, 991, 1017, 1033, 1051.
Anschütz u. Emery 101.
Anschütz u. Kinnkutt 42, 864, 866.
Anschütz u. Leather 614.
Anschütz u. Meyer, P. 556.
Anschütz u. Schroeter 1015, 1051.
Auschütz u. Schultz 87, 554.
Apel u. Tollens 81.
Apitzsch 416.
Arapides 608.
Arbusow 99.
Arbusow u. Pischtschimuka 975.
Archibald u. Mc. Intosh 320, 323, 324, 329.
Armstrong 106, 176, 201, 986.
Armstrong u. Miller 984.
Armstrong u. Wynne 982.
Arndt 936.
Arnhold 159.
Arnold 529.
Arnold, W. 857.
Arnstein 141.
Aron 330.
Aronheim 819.
Aronheim u. Dietrich 819.
Arragon 890.
Aschan 596, 728, 735, 736, 814, 834, 861, 977, 1026.
Askenasy u. Meyer, V. 802, 917.
Askenasy u. Vogelsohn 818, 910.
Astre 600, 617.
Astruc u. Murco 638.
Auerbach u. Barschall 1039, 1041.
Anger 1006.
Auger u. Béhal 813, 818.
Auger u. Billy 938, 1006.
Auger u. Dupuis 140.
Auger u. Vary 978.
Austen u. Smith 920.
Autenrieth 101, 488, 732, 736, 973, 996.
Autenrieth u. Bernheim 933, 992.
Austenrieth u. Beuthel 945, 946.
Autenrieth u. Brüning 945, 947.
Autenrieth u. Geyer 937, 943, 945.
Autenrieth u. Hennings 931, 945.
Autenrieth u. Koburger 988.
Auwers, v. 4, 24, 29, 108, 140, 422, 478, 637, 650, 713, 714, 716, 717, 729, 911.
Auwers, v. u. Arndt 952.
Auwers, v. u. Avery 38.
Auwers, v. u. Bernhardi 646, 873.
Auwers, v. u. Braun 38.
Auwers, v. u. Büttner 853.
Auwers, v. u. Eisenlohr 1021.
Auwers, v. u. Erggelet, v. 860.
Auwers, v. u. Hessenland 746.
Auwers, v. u. Imhäuser 873.
Auwers, v. u. Jackson 646.
Auwers, v. u. Jacobsen 20.
Auwers, v. u. Jakob 734.
Auwers, v. u. Keil 387.
Auwers, v. u. Köbner 713, 717, 1014.
Auwers, v. u. Meyer, V. 178, 614.
Auwers, v. u. Müller 410.
Auwers, v. u. Rietz 140.

Auwers, v. u. Schmidt E., 512.
Auwers, v. u. Walker 116.
Auwers, v. u. Wissebach 487. 513.
Avery u. Upson 715.
Axelrod 846.

Bablich u. Kostanecki, v. 357.
Babo, v. 271, 281.
Bach 83.
Bacon 906.
Badische Anilin- u. Sodafabrik 52, 58, 550, 558, 560, 561, 567, 568, 575, 576, 578, 580, 583, 584, 586, 588, 593, 597, 608, 621, 622, 805, 810, 812, 816, 847, 849, 859, 986,
Baeyer, A. v. 26, 87, 90, 111, 140, 339, 356, 359, 363, 410, 412, 413, 478, 489, 648, 661, 666, 669, 676, 700, 701, 702, 764, 720, 721, 727, 742, 837, 854, 862, 871, 1037, 1042, 1046.
Baeyer, v. u. Caro 563, 570.
Baeyer, v. u. Claisen 702.
Baeyer, v. u. Drewsen 691.
Baeyer, v. u. Liebig, v. 430.
Baeyer, v. u. Perkin 707, 715.
Baeyer, v. u. Piccard 353, 354, 369.
Baeyer, v. u. Rupe 688.
Baeyer, v. u. Seuffert 863.
Baeyer, v. u. Villiger 22, 23, 139, 147, 245, 246, 250, 251, 252, 253, 256, 261, 263, 264, 265, 266, 268, 269, 274, 312, 317, 319, 320, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 333, 334, 336, 339, 345, 480, 482, 502, 503, 504, 507, 724, 742, 761.
Bagard 1039.
Bahr 913.
Ballo 54, 712.
Bamberger 107, 134, 146, 273, 351, 411, 433, 517, 521, 540, 602, 742, 853.
Bamberger u. Blangey 603, 618.
Bamberger u. Brady 89.
Bamberger u. Chattaway 546, 592, 601, 602, 607.
Bamberger u. Frew 748.
Bamberger u. Hindermann 994.
Bamberger u. Kitschelt 551.
Bamberger u. Kranzfeld 87.
Bamberger u. Kraus 411, 941.
Bamberger u. Langheld 273.
Bamberger u. Leyden 89.
Bamberger u. Lodter 24, 79, 172, 174.
Bamberger u. Philip 657, 592.
Bamberger u. Renauld 828.
Bamberger u. Rudolf 1050.
Bamberger u. Scheutz 742.
Bamberger u. Schiffelin 547.
Bamberger u. Sternitzky 412.
Bamberger u. Tschirner 1015.
Band 998.
Bannow 737.
Banse 38.
Barateff u. Saytzew 71.
Barbier 104.
Barett Compagny 978.
Bargellini 118.
Bargellini u. Martegiani 118.
Bargellini u. Molina 722.
Barger 593.
Barnett u. Smiles 968.
Barnstein 713.
Barth u. Schreder 526.
Basler chem. Fabrik 571, 579, 585, 997.
Battegay u. Claudin 573, 577, 578, 583, 584, 585.
Bau 235, 242.
Baubigny u. Chavanne 906.
Baudisch 571.
Bauer 491, 505, 1026.
Baumann 100, 643, 790, 907, 933, 944, 973, 1019, 1021, 1022, 1034, 1044, 1048.
Baumann u. Camps 1044.
Baumann u. Fränkel 837.
Baumann u. Fromm 928, 1044, 1045.
Baumann u. Kast 933.
Baumann u. Klett 928.
Baumann u. Roos 790, 907.
Baumann u. Walter 973.
Baumstark 884, 975.
Bayer u. Co., Leverkusen 6, 11, 46, 48, 54, 57, 59, 64, 74, 82, 84, 360, 558, 559, 560, 561, 563, 564, 565, 567, 568, 570, 572, 574, 576, 577, 578, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 607, 608, 609, 621, 800, 827, 847, 858, 889, 900, 916, 918, 944, 951, 957.
Bayer u. Oehler 501.
Bayer u. Seuffert 501.
Bayrac 520.
Beatty 671.
Bechhold 526.
Becker, R. 846.
Beckmann 70, 143, 423, 738, 838, 839, 882, 961, 969, 971.
Beckmann u. Günther 839.
Beckmann u. Köster 839.
Beckmann u. Liesche 990.
Beckurts u. Otto 659, 737, 824, 833, 971, 987, 1049.
Bedford u. Perkin 759.
Bedman u. Rhoder 857.
Bedson u. King 666.
Béhal 64, 729.
Béhal u. Desgrez 77.
Béhal u. Sommelet 68.
Behr u. Dorp, v. 559, 670.
Behrend 206, 462.
Behrend u. Mertelsmann 981.
Behrens 202, 203.
Beilstein 162, 532, 823, 828, 902, 903.
Beilstein u. Geitner 813.
Beilstein u. Geuther 1047.
Beilstein u. Kurbatow 810, 818.
Beilstein u. Wiegand 649.
Béis 379, 381.
Belohoubeck 828.
Bémont 323.
Bender 828, 974, 1011.
Benedikt 653, 759, 774, 778, 852.
Benedikt u. Grüßner 146.
Benedikt u. Strache 411.
Benedikt u. Ulzer 30, 31.
Benett 422.
Benrath 915, 916, 918.
Berchem 720.
Berend u. Herms 616.
Berendes u. Bayer u. Co. 900.
Berger 306.
Bergmann u. Beck 204.
Bergmann u. Milecky 168, 170.
Bergmann u. Schotte 168, 218, 223, 224, 244, 781.
Bergmann, Schotte u. Lechinsky 219, 224.
Berkefeld 770.
Berkenheim 837.
Bernier u. Péron 907.
Bernthsen 740, 741, 947, 948.

Bernthsen u. Bender 640.
Bertagnini 684.
Berthelot 236, 251, 271, 277, 674, 723, 796, 933, 982, 1026, 1027.
Berthelot u. Gaudechon 1026.
Berthelot u. Jungfleisch 801.
Bertram u. Kürsten 1034.
Bertrand 178, 184, 196, 410.
Berzelius 514.
Beschke 592.
Besson 272.
Besson u. Fournier 816.
Besthorn u. Geißelbrecht 982.
Bethmann 644.
Bewald, Br. 177.
Beyer, P. H. 809, 854.
Bickel 447.
Biedermann 113, 685.
Bieler u. Tollens 181.
Biginelli 722.
Bigot 172, 173.
Biilmann 621, 910, 911, 940.
Billeter 990, 993.
Biltris 599, 604, 620.
Biltz, H. 19, 654, 660, 799, 804, 850, 881, 884, 885, 1032.
Biltz, H. u. Küppers 879, 881, 885.
Biltz, H. u. Arnd 436.
Biltz, H. u. Biltz, W. 268.
Binz 972.
Bischoff 649, 707, 709, 713, 714, 717, 728, 847.
Bischoff u. Fröhlich 159.
Bischoff u. Hausdörfer 715.
Bischoff u. Mintz 652.
Bischoff u. Rach 715.
Bischoff u. Siebert 716.
Bischoff u. Walden 451, 1020, 1021, 1033, 1051.
Bistrzycki 507, 682.
Bistrzycki u. Fellmann 425.
Bistrzycki u. Gyr 23, 61, 64.
Bistrzycki u. Herbst 22, 61, 142, 635, 835.
Bistrzycki u. Kostanecki, v. 682.
Bistrzycki u. Mauron 61.
Bistrzycki u. Reintke 61.
Bistrzycki, Reintke u. Mauron 746.
Bistrzycki u. Schick 61.
Bistrzycki u. Siemiradzki, v. 61, 746.
Bistrzycki u. Tarczynski 61.
Bistrzycki u. Yssel de Schepper 90.
Bistrzycki u. Zurbriggen 61.
Blacher 738.
Blaise 62, 73, 379, 381, 424, 487, 506, 653, 697.
Blaise u. Courtot 487, 648.
Blaise u. Guérin 1039.
Blaise u. Hermann 73.
Blaise u. Koehler 443, 502, 503, 729.
Blaise, Luttringer 648.
Blaise u. Maire 129, 385, 1032.
Blaise u. Marcilly 479.
Blanc 506, 743.
Blanksma 115, 958, 976.
Blättler 954.
Blau 45, 114.
Bloch 9.
Bloch u. Bergmann 963.
Bloch u. Höhn 951.
Bloch, Höhn u. Bugge 1010.
Blom 115, 137.
Blomstrand 317, 999.
Blum u. Grützner 790.
Blumenfeld u. Friedländer 620.
Blümlein 554.
Bodford 164.
Bodforß 170, 172.
Bodroux 69, 160, 677.
Bodroux u. Taboury 855, 862, 863, 898.
Boedler 861.
Bogert u. Hand 857.
Böhm 778.
Bohn 594, 792.
Böhringer 46, 47.
Böhringer u. Söhne 101, 808.
Boissieu, de 898.
Böke 272.
Boillot 271.
Bolley 758.
Bone u. Drugman 271.
Bone u. Sprankling 707, 714, 715.
Bongartz 944.
Bonz 737.
Bornemann 386, 685.
Börnstein 662, 949.
Bornwater u. Holleman 817.
Borodine 735, 797.
Borsche 45, 356, 363, 433, 615, 616, 913, 916.
Borsche u. Heimbürger 905.
Borsche u. Lange 938, 977, 997.
Borsche, Stackmann u. Makaroff-Semljanski 45, 913.
Böseken 110, 111, 640, 951, 967, 973.
Böseken u. Schimmel 1021, 1041.
Bössneck 84.
Boswell 627.
Böters 623.
Böttger 580.
Böttger u. Petersen 580, 583.
Bouchardat 1029, 1030.
Bougeault 688, 880.
Bougeault u. Robin 965.
Boulin u. Linnow 934.
Boullay u. Gilberts 105.
Bourcart 583, 584.
Bourgeois 938, 949, 966.
Bourquelot 236.
Bourquelot u. Bridel 216, 217.
Bourquelot u. Hérissey 217, 235.
Bouveault 16, 62, 137, 379, 380, 396, 654, 660, 719, 743, 747.
Bouveault u. Blanc 698.
Bouveault u. Bongart 706.
Bouveault u. Locquin 86.
Bouveault u. Wahl 445, 703.
Boyd u. Pitman 147.
Bradbury u. Weizmann 571.
Brand, K. 914, 939.
Brasch u. Friedmann 848.
Braß 543.
Braß u. Ferber 556.
Braß u. Popp 543, 623.
Braun, v. 42, 417, 419, 689, 691, 873, 875, 918, 937, 938, 946, 994.
Braun, v. u. Beschke 875.
Braun, v., Kruber u. Aust 83.
Braun, v. u. Schunk 875.
Braun, v. u. Sobecki 842.
Braun, v. u. Steindorff 875, 900.
Braun, v. u. Tank 1042.
Braun, v. u. Trümper 952.
Brazier u. Mc Combie 804.
Brédig 325.
Bredt 163, 390, 487, 488, 505, 631, 647, 713, 1047, 1049.
Bredt u. Fittig 477.
Bredt u. Kallen 657.
Bredt, Rochussen u. Monheim 595.
Breuer 230.
Breuer u. Zincke 165, 172.
Briner u. Durand 815.
Briner u. Wroczynski 1046.

Brix 898, 899.
Brjnchonenko 957.
Broche 1049.
Brodie 252, 254, 268, 661.
Bromberg 692.
Brömme u. Claisen 702.
Brooks 253.
Brown u. Walker 653, 1033.
Browning 323.
Bruck 879.
Brückner 668.
Brühl 94, 106, 111, 676, 704, 729, 730, 853, 882, 1042.
Brunel 78, 166, 172, 174.
Bruner u. Czarnecki 862.
Bruner u. Fischler 863.
Bruner u. Królikowski 867.
Bruner u. Labocinski 862.
Bruner u. Vorbrodt 851.
Brunk 343.
Brunner 681, 1043.
Brussof 111.
Bruyn, de u. Ekenstein, van 197.
Bucherer 34, 55, 101, 518, 603.
Bucherer u. Grolée 408.
Buchka, v. u. Irisch 668.
Buchner 652.
Buchner u. Fritsch 746.
Buchner u. Papendiek 859.
Buckel 839.
Buckton u. Hofmann, A. W. 739, 975.
Budde 846.
Budde u. Axelrod 846.
Buff 319.
Bugarszky 853.
Bühlmann u. Madsen 1012.
Bulk 799.
Bull u. Johannesen 845.
Bull u. Saether 844.
Bülmer 995.
Bülow 356, 362, 363, 692.
Bülow u. Rieß 363.
Bunte 995.
Buntrock 601.
Bünzli u. Decker 67, 359, 373.
Buraczewski u. Nowosielski 856.
Burker 719, 720.
Burstyn 1038.
Burton 647.
Bury, E. 76.
Busch 155, 415, 914.
Busch u. Stöve 905.
Bushong 740.
Butlerow 70, 71, 76, 821, 895, 1020, 1026, 1027.
Butlerow u. Ossokin 70.
Bygden 872.
Byvanck 897.

Cahours 137, 343, 635, 748, 861, 952, 966.
Cain 660.
Cain u. Normann, J. M. 51.
Callmann 974.
Cambier u. Brochet 1041.
Cameron 790.
Cannizzaro 79, 80, 199, 833, 1038.
Cannizzaro u. Körner 113.
Canzoneri u. Spica 536.
Capelli 6.
Cappenberg 907.
Carius 43, 821, 830, 907, 935, 1001.
Carlson 940.
Caro 262, 264, 268, 403, 502.
Caro, Gräbe u. Liebermann 982.
Caron 793.
Carrara 954.
Carrick 653, 695.
Carrière 20.
Carstanjen 519, 553, 603.
Casella u. Co. 53, 83, 815, 817.
Caspary u. Tollens 1033.
Castaro 829.
Causse 28.
Cazeneuve 648, 746.
Centnerszwer 899.
Ceresole 647, 653.
Chablay 93.
Chabrié 796, 797.
Chancel 16, 110, 743.
Chapman u. Gee 801.
Charaux 756.
Chattaway 806, 994.
Chattaway u. Baxter 894.
Chattaway u. Chancy 806.
Chattaway u. Wünsch 806.
Chautard 886.
Cheluis 759.
Chem. Fabrik Fahlberg, List u. Co. 46, 665, 667, 816, 824.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 101, 558, 588, 590, 791, 800, 821.
Chem. Fabrik Grünau 558, 985.
Chem. Fabrik v. Heyden 101, 810, 811.
Chem. Fabrik vorm. Hofmann u. Schoefensack 834.
Chem. Fabrik Kalle u. Co. 591.
Chem. Fabrik Ladenburg 980.
Chem. Fabrik vorm. Sandoz 863.
Chem. Fabrik Schering 829.
Chem. Fabrik Schimmel u. Co. 826.
Chem. Werke Idendorf 11, 18.
Chick u. Wilsmore 152.
Ciamician 661.
Ciamician u. Silber 258, 530, 600, 712, 759, 765, 778, 881, 882, 1015, 1019, 1028, 1031, 1092.
Ciusa 515.
Claaß 939, 998, 1000.
Claesson 99, 1008.
Claisen 2, 3, 20, 80, 106, 112, 128, 129, 130, 131, 135, 150, 152, 153, 157, 159, 162, 169, 366, 396, 406, 107, 437, 438, 439, 444, 445, 499, 529, 596, 634, 640, 655, 658, 693, 694, 695, 699, 702, 704, 706, 707, 728, 746, 874, 1038, 1043, 1049.
Claisen u. Claparède 691.
Claisen u. Crismer 653, 688, 694.
Claisen u. Eisleb 135, 865.
Claisen u. Haase 706, 707.
Claisen u. Lowman 701.
Claisen u. Manasse 595.
Claisen u. Matthews 696.
Claisen u. Moritz 658.
Claisen u. Ponder 331.
Claisen u. Stylos 702.
Claisen u. Thompson 3.
Claisen u. Zedel 634, 638.
Clark 531, 603, 606, 620.
Clark, E. P. 183.
Clark, J. u. Fittig 861.
Clarke 934.
Clarke u. Bolton 535.
Clarke u. Carleton 618.
Clarke u. Francis 691.
Classen u. Löb 881.
Claus 602, 668, 669, 719, 812, 896.
Claus u. Fickert 669.
Claus u. Hertel 580.
Claus u. Hirsch 611.
Claus u. Jackson 611.
Claus u. Knyrim 553.
Claus u. Lippe, v. d. 551.
Claus u. Mercklin 96.
Claus u. Mileke 553.
Claus u. Pollitz 874.

Claus u. Riemann 536.
Claus u. Schweitzer 535.
Claus u. Spruck 554.
Claus u. Stapelberg 828.
Claus u. Trainer 133, 153.
Claus u. Volz 553.
Claus u. Wollner 686.
Clauser 764, 775.
Clayton 721, 722.
Clermont, de u. Chautard 620.
Cleve 553, 939.
Clibbens 472.
Clocz 1049.
Clover u. Houghton 256, 260, 262, 265, 266.
Clover u. Richmond 252, 254, 255, 260, 261, 263, 268.
Cobb 657.
Cofmann 891.
Cohen u. Dutt 863.
Cohn 138.
Cöhn 339.
Colby u. Loughlin 967.
Collie u. Tickle 317, 339.
Colman u. Perkin 748.
Colson 738.
Colson u. Gautier 823.
Combes 640.
Comstock u. Kleeberg 116, 879.
Comstock u. Königs 838.
Comstock u. Wheeler 116.
Conrad 660, 709, 710, 712, 716, 718.
Conrad u. Bischoff 684, 685, 705, 714.
Conrad u. Brückner 110.
Conrad u. Gutzeit 706, 713, 715.
Conrad u. Limpach 704, 705.
Conrad u. Reinbach 824, 847.
Constam 15.
Corapelle 42.
Coughlin 858.
Councler 180.
Courant u. Richter, v. 943, 958.
Coutagne 816.
Coutelle 713.
Cramer 505.
Crismer 741.
Crompton u. Harrison 887.
Cross u. Cohen 856.
Crossley 196, 570.
Crossley u. Le Sueur 647.
Crum Brown u. Walker 745.
Curci 934.
Curtius 414, 635, 726, 739, 750, 814, 887.
Curtius u. Buchner 696, 703.
Curtius u. Franzen 739.
Curtius u. Goebel 725.
Curtius u. Wirsing 410.
Czaplicki, Kostanecki, Lampe 659.

Daïn 697.
Dakin 395, 747, 772.
Dale 748.
Dale u. Schorlemmer 334.
Dalebroux u. Wuyts 166.
Dancer 869.
Danckwortt 84.
Daniel u. Nierenstein 35.
Dannenberg 879.
Darmstädter 174.
Darmstädter u. Wichelhaus 553, 810.
Darzens, 169, 173, 379, 687, 698, 747, 840.
Darzens u. Berger 834.
Datta 533, 806, 811, 831, 896.
Datta u. Bhomnik 806, 851.
Datta u. Chatterjee 811, 812, 854, 858, 888.
Datta u. Chondhury 809.
Datta u. Fernandes 533, 811.
Datta u. Ghosli 805.
Datta u. Gupta 803, 831.
Datta u. Mitter 851, 883.
Datta u. Prosad 893, 894.
Davies 934, 959, 1009.
Davis 107.
Davis, Armstrong u. Panisset 635.
Dawson, Burton u. Ark 883.
Dawson u. Leslie 880.
Dawson u. Marschall 886.
Debus 662, 1011.
Decker 339, 347, 359, 362, 363, 778.
Decker u. Fellenberg, v, 105, 317, 318, 356, 358, 359, 361, 362, 364, 373.
Decker, Fellenberg, v. u. Dimer 352.
Decker u. Ferrario 360.
Decker, Ferrario, Laube u. Würsch 360.
Decker u. Koch 119.
Decker u. Laube 573.
Decker u. Solonina 140, 341, 342, 343, 344.
Degener 57.
Deinert 738.
Delacre 166.
Delange 61.
Delépine 151, 153, 161, 931, 949, 977, 1007, 1011, 1041.
Delépine u. Bonnet 663.
Delffs 759.
Demjanow 49.
Demjanow u. Dojarenko 49.
Demjanow u. Luschnikow 49.
Demole 78, 110, 166.
Denuth u. Meyer, V. 899.
Denham u. Woodhouse 227.
Denigès 16, 854, 903, 904.
Deninger 784.
Dennstedt 1036.
Denustedt u. Voigtländer 1020, 1036.
Denzel 1032.
Depouilly, P. u. E. 554.
Derrick u. Bissel 166.
Derx 168.
Descudé 133, 141.
Deslisle 930.
Deumeland 980.
Deutsch 163.
Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler Frankfurt a. M. 39.
Deutsche Petrol.-Akt.-Ges. 39, 42.
Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges. 834.
Devarda 908.
Dewar 289.
Dhar 580, 588, 590, 861.
Dieckhoff 272.
Dieckmann 20, 701, 702, 704, 708, 710.
Dieckmann u. Wittmann 1035.
Diehl 567.
Diehl u. Einhorn 333.
Diels 10, 432, 436, 731, 1048.
Diels u. Farkas 432.
Diels u. Jacoby 11.
Diels u. Johlin 69.
Diels u. Jost 1043.
Diels u. Meyerheim 479, 509.
Diels u. Pillow 1043.
Diels u. Reinbeck 494, 505, 900, 902.
Diels u. Stein 1043.
Diels u. Stephan 1043.
Diels u. Wolf 11.
Dienel 107, 560.
Diergart 935.
Diesbach, H. v. 483, 484.
Dilthey 354, 355.
Dilthey u. Last 68.
Dimroth 20, 560, 713.

Dimroth u. Faust 102.
Dimroth u. Fick 560.
Dimroth, Friedemann u. Kämmerer 560, 569, 591.
Dimroth u. Hilcken 592.
Dimroth u. Kämmerer 560.
Dimroth u. Schultze, E. 562, 591.
Dimroth, Schultze, E. u. Heinze 574.
Dionneau 43, 132.
Dittmar u. Kékulé 39.
Ditz u. Cedivola 35.
Diuwiddie u. Kastle 852.
Divers 999.
Dobbin 941.
Dobbin u. Masson 957.
Döbner 374, 690, 1030, 1034.
Döbner u. Schmidt 1030.
Döbner u. Staudinger 1030.
Dobriner 110.
Doby 95.
Dodgson 607.
Dony-Hénault 829, 892.
Drechsel 790, 1047.
Dreger 849.
Dreher u. Kostanecki 114.
Drewsen 652.
Dreyfus u. Clayton Anilin Co. 863.
Druce-Lander 116.
Dubois 505.
Dubrunfaut 183.
Ducelliez u. Raymond 863.
Duden u. Lemme 166.
Dudley 763.
Dueck u. Leopold 867.
Dukelski 102
Dumas 739, 748.
Dumas u. Péligot 328.
Dumas u. Stass 661.
Dunlap 737, 1039.
Dünschmann 566.
Dunstan u. Dymond 99.
Durrans 825, 826.
Dusart u. Bardy 916.

Easterfield 662.
Easterfield u. Taylor 744.
Ebelmen 105.
Ebert 700.
Ebert u. Merz 657.
Eckert 572.
Eckert u. Hofmann 598.
Eckert u. Steiner 572, 579, 823, 854.
Eckert u. Stimer 595.
Eckhardt 639.
Edeleano 685.
Edeleano u. Budishteano 684.
Edinger 938.
Edinger u. Goldberg 867, 879.
Edinger u. Schumacher 887.
Edinger u. Treupel 935.
Edlbacher 177.
Effront 664.
Eggert 621.
Ehmann 146.
Ehrlich u. Benda 371.
Ehrlich u. Benedikt 24.
Ehrlich u. Sachs 676.
Eibner 793, 804.
Eichengrün 2.
Eichengrün u. Einhorn 640.
Eijkman 491.
Einbeck u. Jablonski 760, 777.
Einhorn 2, 4, 82, 414, 480, 483, 506, 711, 728, 736, 1013.
Einhorn u. Diesbach 1052.
Einhorn u. Escales 415.
Einhorn u. Gernsheim 668.
Einhorn u. Heß 685.
Einhorn u. Hollandt 784, 785, 787.
Einhorn u. Ladisch 39.
Engelhard, Latschinoff u. Malyscheff 1009.
Einhorn u. Lauch 78.
Einhorn u. Pfeiffer 1051.
Einhorn u. Rothlauf 125.
Eitner u. Wetz 740, 742.
Ekbom 939.
Ekenstein, v. 182, 225.
Elbs 50, 678, 818, 829, 859, 1031.
Elbs u. Herz 829, 892.
Elbs u. Zaroslawzew 887.
Ellis u. Mc Elroy 815, 817.
Eltekow 143, 166, 172, 175.
Emde 906.
Emery 710, 713.
Emmerling u. Lengyel 801.
Engelhardt 88.
Engi 849.
Engler 251, 453, 738, 929.
Engler u. Höfer 974.
Engler u. Kiby 100.
Engler u. Rontala 1026.
Engler u. Weißberg 251, 252, 253, 257, 261, 262, 269, 270.
Erdmann 53, 76, 111, 115, 163, 541, 687, 691, 721, 991.
Erdmann, E. 280.
Erdmann, E. u. H. 879, 884.
Erdmann, E., Bedford u. Raspe 285, 306.
Erdmann, H. 9, 57, 290, 292, 505, 549, 819, 903.
Erdmann, H. u. Huth 9.
Erdmann, H. u. Kirchoff 89, 686.
Erdmann, H. u. Schwechten 89.
Erdmann, J. 271.
Erlenbach 142.
Erlenmeyer 38, 174, 175, 506, 647, 659, 691, 723, 895, 1020, 1027.
Erlenmeyer u. Hell 661.
Erlenmeyer u. Kirchbaumer 322.
Erlenmeyer u. Lisenko 942.
Erlenmeyer jun. 169, 171, 692, 693.
Erlenmeyer jun. u. Hilgendorff 903.
Erp, van 851.
Errera 108, 134, 665.
Ertschikowsky 669.
Erwig u. Königs 203, 729.
Esch 846.
Eskales 608, 997.
Etard 386.
Etard u. Bémont 323.
Euler, H. u. A. 468.
Evans 166.
Evans u. Fetsch 95.
Ewan u. Cohen 38.

Fahrion 793.
Fairbourne 560.
Faßbender 942.
Fauconnier 733.
Faust 45, 532.
Favre 159.
Faworsky 84, 127, 142, 165, 172, 171, 525, 674, 675.
Féder 403.
Fehling 27, 95, 179, 184, 196, 207, 212, 218, 219, 220, 222, 223, 224, 232, 411, 427, 455, 456, 467, 629, 738, 763, 764, 1040.
Feist 143, 339, 639, 731.
Feist u. Pomme 695, 712, 715, 716.
Fellenberg, v. 507, 857.
Fenaroli 822.
Fenton u. Jackson 178.
Fernbach u. Wolff 234.
Ferns u. Lapworth 991.
Ferrario u. Fagetti 65.
Fiala 123.

Fichter 529.
Fichter u. Beißwenger 1015, 1051.
Fichter u. Bernoulli 941.
Fichter, Brändlin u. Hallauer 986.
Fichter u. Glaser 529.
Fichter u. Jetzer 529.
Fichter, Jetzer u. Leepin 529, 614.
Fichter u. Kappeler 529.
Fichter, Kiefer u. Bernoulli 648.
Fichter u. Krummenacher 255.
Fichter u. Sjöstedt 965.
Fichter u. Sonneborn 485, 648.
Fichter u. Wenk 965.
Fichter u. Weiß 529.
Fichter u. Willmann 529.
Fileti 106, 134.
Fileti u. Gaspari 132.
Finckh 581, 952.
Finkelstein 900, 901, 902, 916, 921.
Fiquet 691.
Fischer, E. 3, 5, 6, 7, 12, 87, 106, 150, 153, 154, 162, 176, 177, 182, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 196, 200, 201, 203, 204, 205, 206, 213, 217, 228, 230, 242, 368, 384, 399, 409, 455, 456, 457, 459, 460, 463, 466, 468, 496, 635, 659, 662, 726, 739, 753, 756, 772, 783, 785, 786, 787, 788, 800, 819, 831, 836, 837, 838, 844, 848, 854, 861, 869, 870, 883, 895, 897, 915, 994.
Fischer, E. u. Ach 808, 813, 836, 838.
Fischer, E. u. Andreae 228, 233.
Fischer, E. u. Armstrong 204, 205, 209, 213, 241, 243, 246, 463.
Fischer, E. u. Beensch 200.
Fischer, E. u. Bergmann 205, 213, 214, 225, 754, 757, 758, 764, 766, 773, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 785, 786, 787, 788.
Fischer, E., Bergmann u. Lipschitz 4, 756, 781, 785.
Fischer, E., Bergmann u. Rabe 218.
Fischer, E., Bergmann u. Schotte 217, 218.
Fischer, E. u. Blumenthal 848.
Fischer, E. u. Bülow 706.
Fischer, E. u. Clemm 836.
Fischer, E. u. Curme 218.
Fischer, E. u. Delbrück 204, 213, 242, 243.
Fischer, E. u. Dilthey 737.
Fischer, E. u. Fischer, H. 5, 246, 247.
Fischer, E. u. Fischer, O. 659.
Fischer, E. u. Fodor, v. 218, 244.
Fischer, E. u. Freudenberg 5, 8, 101, 123, 207, 209, 756, 758, 764, 765, 766, 774, 782, 783, 784, 785, 786.
Fischer, E. u. Giebe 151, 152, 405.
Fischer, E. u. Helferich 207, 213, 214, 249.
Fischer, E. u. Hertz 196.
Fischer, E. u. Hirschberger 192, 196, 663.
Fischer, E. u. Hoffa 152.
Fischer, E. u. Hoesch 5, 124, 784.
Fischer, E. u. Kadisadé 8.
Fischer, E. u. Knoevenagel 410.
Fischer, E. u. Krämer 492, 847.
Fischer, E. u. Kuzel 838.
Fischer, E. u. Landsteiner 39.
Fischer, E. u. Leuchs 227, 231, 474.
Fischer, E. u. Mechel, v. 214.
Fischer, E. u. Meyer 663.
Fischer, E. u. Nouri 788.
Fischer, E. u. Noth 4, 205, 207, 787.
Fischer, E. u. Oetker 786.
Fischer, E. u. Passmore 190, 192.
Fischer, E. u. Penzoldt 403.
Fischer, E. u. Pfähler 154.
Fischer, E. u. Pfeffer 5, 124.
Fischer, E. u. Piloty 188, 195, 196.
Fischer, E. u. Rapaport 5.
Fischer, E. u. Raske 213, 214, 465, 831, 915.
Fischer, E. u. Rund 205, 206, 207, 787.
Fischer, E. u. Scheibler 831, 915.
Fischer, E., Scheibler u. Groh 726, 831, 915.
Fischer, E. u. Schöller 870.
Fischer, E. u. Schrader 543, 622.
Fischer, E. u. Speier 635, 725.
Fischer, E. u. Stahel 12, 196.
Fischer, E. u. Strauß 5, 7, 213, 214, 788.
Fischer, E. u. Tafel 50, 181, 196, 462, 466.
Fischer, E. u. Tiemann 228, 231, 232, 233.
Fischer, E. u. Windaus 678, 679.
Fischer, E. u. Zach 181, 205, 209, 210, 213, 228, 229, 918.
Fischer, E. u. Zemplén 40, 247, 873.
Fischer, Fr. u. Glantzstein 829.
Fischer, G. 319.
Fischer, H. 1021, 1036.
Fischer, O. 104.
Fischer, O. u. Busch 42.
Fischer, O. u. Groß 120.
Fischer, O. u. Hepp 624.
Fischer, O. u. König 123.
Fischer, O. u. Schmidt 90.
Fischer, O. u. Ziegler 120.
Fittig 89, 485, 486, 492, 505, 514, 515, 647, 648, 658, 668, 685, 687, 688, 707, 724, 751, 792, 1022, 1035.
Fittig u. Binder 38, 864, 866.
Fittig u. Bredt 485.
Fittig u. Breslauer 496.
Fittig u. Delisle 686.
Fittig u. Engelhorn 1033.
Fittig u. Erdmann 89.
Fittig u. Fränkel 687.
Fittig u. Gottstein 707.
Fittig u. Jayne 684, 686.
Fittig u. Mayer 45.
Fittig u. Messerschmidt 704, 709.
Fittig u. Ott 684.
Fittig u. Penfield 686.
Fittig u. Röder 492, 713.
Fittig u. Schmidt 686.
Fittig u. Schrohe 1037.
Fittig u. Sipermann 518.
Fittig u. Slocum 684, 685.
Fittig, Spenzer u. Mc Kenzie 689.
Fittig u. Velguth 666.
Fittig u. Wurster 1035.
Flawitzky 39.

Fleischer 1009.
Flessa 554.
Flürscheim 897.
Flury u. Wieland 934.
Földi 122. 991, 992.
Fölsing 111.
Fonrobert 303.
Förster u. Mewes 892.
Forcrand, de 95· 429.
Forst u. Zincke 42.
Fosse 153, 159, 352, 356, 367.
Fossek 93, 1039, 1040.
Foster 815.
Fourneau u. Tiffeneau 165, 167, 171, 175.
Fournier 661, 662, 732.
Fox 975.
Franchimont 30, 203, 729.
François 737.
Frank 276.
Franke 93, 767, 1040.
Franke u. Kohn 67, 68, 1039, 1040.
Franke u. Lieben 165.
Franke u. Wozelka 1039, 1041.
Frankland u. Duppa 699.
Franzen 736.
Franzen u. Aaslund 851.
Franzen u. Bockhacker 913.
Franzen u. Henglein 846.
Franzen u. Schmidt 138.
Franzesconi u. Bastianini 741.
Freer u. Novy 269.
Frerichs 142, 828.
Frerichs u. Stoepel 142.
Freudenberg 106, 119, 121, 125, 753, 754, 756, 757, 758, 759, 761, 764, 765, 766, 769, 771, 777, 780, 782.
Freudenberg, Böhme u. Beckendorf 759, 781, 783.
Freudenberg u. Fick 757, 765, 766, 777.
Freudenberg u. Harder 779.
Freudenberg u. Immendörfer 754.
Freudenberg u. Joers 154.
Freudenberg u. Peters 757, 766, 785.
Freudenberg u. Purrmann 771.
Freudenberg u. Uthemann 763.
Freudenberg u. Vollbrecht 756, 760, 766, 767, 772, 776, 777.
Freudenberg u. Walpuski 761, 776.
Freund 319, 1010.
Freund u. Asbrand 855.
Freundler 116.
Freundler u. Damond 62.
Freundlich 638.
Freyer 857.
Fridolin 757, 758.
Friedel 317, 322, 743, 1038.
Friedel u. Balson 41.
Friedel u. Crafts 108, 387, 391, 559, 579, 678, 679, 719, 720, 745, 792, 921, 940, 985, 998.
Friedel u. Machuca 861.
Friedel u. Silva 38, 672.
Friedländer 87, 101, 426, 538, 543, 553, 596, 790, 796, 859, 887, 939.
Friedländer, Karaméssinis u. Schenk 984.
Friedländer u. Reinhardt 553.
Friedländer u. Rudt 54.
Friedländer u. Silberstern 550.
Friedländer u. Weinberg 896, 897.
Friedländer u. Weisberg 654.
Friedmann 848, 869.
Friedrich 1040.
Fries 999, 1002, 1003.
Fries u. Kerkow 943.
Fries u. Kohlhas 61.
Fries u. Schürmann 1002.
Fries u. Vogt 966, 972.
Fries u. Volk 942.
Frische 116.
Fritsch 722, 803.
Fritzsche 96, 557, 581, 583.
Frohberg 235.
Frölich 88.
Fromm 962, 967.
Fromm, Benzinger u. Schäfer 947.
Fromm u. Erfurt 973.
Fromm u. Foerster 963.
Fromm u. Gaup 973.
Fromm u. Haas 930.
Fromm u. Höller 929.
Fromm u. Hubert 930.
Fromm u. Lambrecht 930.
Fromm u. Mac Klee 930.
Fromm u. Palma 977, 997.
Fromm u. Reiziß 966.
Frost 691.
Fuchs 643, 854.
Fulda 639.
Fürth u. Russo 230.
Gabriel 401, 691, 692, 719, 836, 868, 873, 937, 1008.
Gabriel u. Colman 937, 972.
Gabriel u. Eschenbach 659.
Gabriel u. Herzberg 868.
Gabriel u. Heymann 740.
Gabriel u. Michael 485.
Gabriel u. Neumann 836.
Gabriel u. Ohle 174.
Gabriel u. Posner 659.
Gadamer 124, 125.
Gal 735, 873.
Gambarjan 260.
Gandurin 14, 17, 433.
Gans u. Tollens 235.
Gardar u. Smiles 965.
Gardeur 171.
Garzarolli 70.
Gasselin 1021, 1026.
Gattermann 56, 87, 106, 380, 387, 390, 392, 476, 565, 568, 570, 651, 660, 679, 680, 830, 841, 871, 933, 940, 951, 997, 998, 1008.
Gattermann u. Hartmann 140.
Gattermann u. Henriques 635.
Gattermann u. Koch 662, 921.
Gattermann u. Maffezzoli 380.
Gattermann u. Rolfer 586.
Gattermann u. Rossolymo 654, 1046.
Gauthier 133, 791.
Gautier 1050.
Gautier u. Clausmann 799, 909.
Gay-Lussac u. Pelouze 477.
Geigy u. Königs 838.
Geißler 144.
Geißler u. Fittig 485.
Gélis 211, 212.
Genvresse 863.
Georgescu 991.
Georgievics 22, 721.
Gerhard u. Chancel 1001.
Gerhardt, Ch. 741, 834.
Gerhardt, Ch. u. Chiozza 735.
Gerhardt, W. 151, 158, 161, 162, 164.
Gerichten v. 911.
Gerngroß 523.
Geschwendner 758.
Ges. f. chem. Industrie Basel 805, 849.

Geuther 150, 151, 163, 405, 674, 699, 730, 735, 835, 1040.
Geuther u. Bachmann 161.
Geuther u. Cartmell 1021, 1042.
Geuther u. Froelich 674.
Geuther u. Laatsch 133.
Geuther u. Röschlau 1001.
Geuther u. Rübencamp 133, 730.
Ghosh 625.
Gibson u. Pope 934.
Giemsa u. Halberkann 123.
Gilson 757, 765, 769, 773.
Girard 183.
Gisiger 87.
Gladstone u. Tribe 96.
Glaser 894.
Glücksmann 638, 668, 669, 672.
Gluud 811, 864.
Gluud u. Kempf, R. 811.
Gmelin 531.
Gmelin u. Kraut 878, 885.
Gnehm 849.
Gnehm u. Bänziger 823.
Godchot 491.
Godchot u. Bédos 168.
Göhring 81.
Goldberg, A. 828.
Goldberg, J. 949.
Goldberg, J. u. Friedmann 590.
Goldschmidt, H. 10, 20.
Goldschmidt u. Arnold 813.
Goldschmidt u. Brubacher 547.
Goldschmidt u. Hempelmayr, v. 643.
Goldschmidt u. Meißler 20.
Goldschmidt u. Schmidt 518, 613, 614.
Goldschmidt u. Strauß 614.
Goldschmiedt 146, 147, 613, 614, 649.
Goldschmiedt u. Herzig 141.
Goldschmiedt u. Knöpfer 147.
Goldschmiedt u. Wegscheider 657.
Gomberg 22, 23, 341, 375, 934.
Gordon 607.
Goris 760.
Goris u. Fluteaux 760.
Gortalow u. Saytzew 71.
Gorter 756, 778, 780.
Gorup-Besanez, v. 123, 271.
Gottschalk 668, 679.
Graaff, de 458.
Gräbe 107, 114, 117, 118, 119, 120, 121, 123, 139, 141, 341, 489, 514, 515, 533, 538, 553, 565, 591, 607, 625, 733, 648, 726, 746, 750, 799, 829, 867, 974.
Gräbe u. Aders 120, 642.
Gräbe u. Blumenfeld 580, 720.
Gräbe u. Bossel 671.
Gräbe u. Bungener 733.
Gräbe u. Eichengrün 648.
Gräbe u. Gfeller 591, 607.
Gräbe, Gfeller u. Bossel 670.
Gräbe u. Hönigsberger 654.
Gräbe u. Jequier 38.
Gräbe u. Kraft 983.
Gräbe u. Leonhardt 720.
Gräbe u. Liebermann 48, 520, 571, 572, 578, 581, 916.
Gräbe u. Mann 949.
Gräbe u. Martz 138.
Gräbe u. Perutz 593.
Gräbe u. Schulteß 949.
Gräbe u. Truempy 671.
Gräbe u. Rateanu 736.
Gräbe u. Rostowzew 578.
Gräbe u. Ullmann 719.
Gräbe u. Veillon 591.
Gräbe u. Weltner 534, 538, 847.
Grabowsky 593, 964.
Grafe 177, 793.
Gräfe 904.
Grimm 976.
Grande 720.
Grandmougin 572, 573, 792, 849.
Grandmougin, Havas u. Guyot 704, 712.
Grandmougin u. Michel 544, 545, 546, 547.
Granger u. Welson 603.
Granichstädten u. Werner 505.
Graul u. Hantzsch 15.
Green 603.
Green u. King 346, 368, 370.
Greene 83.
Gregor 145.
Griebel 206.
Grieß 126, 748.
Griggi 763.
Grignard 33, 41, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 324, 354, 358, 364, 675, 676, 689, 699, 792, 921, 929, 930, 966, 997.
Grignard u. Abelmann 80.
Grignard, Bellet u. Courtot 655.
Grignard u. Reif 80.
Grignard u. Tissier 61.
Grignard u. Vignon 64, 677.
Grigorowitsch u. Pawlow 71.
Grimaldi 624.
Grimaux 113, 808.
Grimaux u. Adam 1039, 1042.
Grimm 743.
Grindley u. Sammis 621, 948.
Griner 166.
Grob u. Adams 978.
Grodzki 161.
Grodzki u. Krämer 43.
Gröger 643.
Groll u. Keulemans 790.
Großmann 623.
Grotthus 1019.
Groves 544, 546, 605, 832.
Grün 99, 889.
Grün u. Bockisch 110.
Grünling 532.
Grüttner 757.
Guareschi 424, 554, 743, 790, 903, 974.
Guénez 735, 797.
Guerbet 33, 79, 743.
Guillemard 1050.
Günther 38, 758.
Günther u. Tollens 181.
Gurke u. Rudolph 57.
Gustavson 859.
Gustavson u. Demjanow 49.
Gutbier 906.
Guthrie 110, 735.
Guthzeit 652, 704, 712, 713, 714, 718, 1015, 1021, 1033.
Guthzeit u. Bolam 717.
Gutmann 964, 998
Gutt 676.
Guyot 979.
Guyot u. Badonnel 85.
Guyot u. Catel 1037.
Guyot u. Esteva 85.
Guyot u. Staehling 618.
Guzzi u. Grassi-Cristaldi 664.
Gyr 1, 94, 95, 635, 645, 650, 652, 725, 726.

Haag 1047.
Haakh 515.
Haase, M. 880, 881.
Haber u. Ruß 620.

Habermann 123.
Hackhofer 92.
Haedicke u. Tollens 235.
Hafner 800.
Hagelberg 940.
Hahn, F. 848.
Haitinger u. Lieben 638.
Haller 8, 367, 660, 715.
Haller u. Bauer 654, 673.
Haller u. Blanc 175.
Haller u. Brochet 310.
Haller u. Guyot 67, 90, 618.
Haller u. Umbrove 720.
Hämäläinen 213.
Hammarsten 665.
Hammerschlag 48.
Hamonet 43, 131, 132, 133.
Haneu 424.
Hanriot u. Oeconomides 1038.
Hantzsch 20, 323, 426, 515, 531, 612, 632, 634, 740, 741, 839, 926, 975, 980, 1000, 1036.
Hantzsch u. Farmer 612.
Hantzsch u. Freese 941, 950.
Hantzsch u. Mai 1048.
Hantzsch u. Oechslin 1015, 1038.
Hantzsch u. Scharf 1006.
Hantzsch u. Schniter 531, 534, 612.
Hantzsch u. Schwiete 513.
Hantzsch u. Wohlbrück 700.
Hantzsch u. Zeckendorf 614.
Hantzsch u. Zürcher 722.
Hanus 792, 890.
Harkins u. Ewing 934.
Hartmann u. Wybert 935.
Hardtmuth 707.
Harnitzki u. Menschutkin 151.
Harries 79, 253, 264, 271, 272, 274, 277, 279, 280, 281, 284, 291, 293, 294, 296, 301, 302, 303, 304, 310, 311, 312, 313, 316, 429, 445, 431, 529, 609, 741, 751, 846, 977, 1015, 1016, 1019, 1021, 1025, 1029, 1030, 1041, 1042, 1043.
Harries u. Adam 303, 304.
Harries u. Alefeld 305, 674.
Harries u. Berger 306.
Harries u. Boegemann 431.
Harries u. Comberg 301.
Harries u. Düvel 307.
Harries u. Evers 286, 287, 292, 293.
Harries u. Fonrobert 286, 297, 301, 307, 308, 311, 315.
Harries u. Frank 276, 298, 306.
Harries u. Gottlob 1025.
Harries u. Haarmann 288, 299, 304.
Harries u. Häffner 285, 292.
Harries u. Herold 309.
Harries u. Himmelmann 284, 293.
Harries u. Kircher 308.
Harries u. Kötschau 288, 293, 313.
Harries u. Langheld 264, 269, 276, 307, 310, 313.
Harries, Langheld u. Himmelmann 288.
Harries u. Lénart 296, 307.
Harries u. Müller 269, 270.
Harries u. Neresheimer 293, 295, 297, 298, 299, 303, 315.
Harries u. Osa, de 292.
Harries u. Palmén 316.
Harries u. Reichard 276, 297, 307.
Harries u. Seitz 315.
Harries u. Splawa-Neyman, v. 291, 295.
Harries u. Stähler 257.
Harries u. Tank 305, 307, 498, 1042.
Harries u. Temme 304, 1021, 1043.
Harries u. Thieme 292, 297, 300, 306, 309, 310.
Harries u. Türk 283, 294, 300, 304, 305, 307, 309, 315, 431.
Harries u. Wagner 290.
Harries u. Weiß 274, 292, 294, 300, 310, 312, 314.
Harrow 715.
Hartmann 95, 681, 682, 832.
Hasse 683.
Haubner 977.
Hauers u. Tollens 179.
Hauschka 623.
Hauser u. Herzfeld 276.
Häussermann u. Beck 39.
Häussermann u. Martz 667.
Haworth 119, 225.
Haworth u. Hirst 227.
Haworth u. Leitch 119, 227.
Haworth u. Loew 227.
Hagduk 689.
Hebebrand 543.
Heckmann 704.
Hefelmann 993.
Heffter 4, 192, 934.
Heide v. d. 1021, 1030.
Heiduschka u. Grimm 592.
Heiduschka u. Khudadad 592.
Heilbron 615.
Heilbron u. Henderson 615.
Heinichen 50, 857.
Heinisch 141.
Heintz 85, 930, 992.
Helbig 553.
Helferich 451, 840.
Helfrich u. Reid 934.
Hell 33, 661, 718, 873.
Hell u. Hägele 895.
Hell u. Jordanoff 873.
Hell u. Mühlhäuser 336.
Hell u. Ritter 325, 326.
Hell u. Rothberg 718, 719.
Hell u. Sadomsky 873.
Hell u. Twerdomedoff 873.
Hell u. Urech 16.
Heller 520, 530, 531, 559, 579, 581, 601, 648, 719, 1036.
Heller u. Fischer, W. 830.
Heller u. Lindner 581.
Heller u. Schülke 719.
Hemilian 108, 737, 974.
Hemilian u. Silberstein 50.
Hempel 41, 156, 904.
Henderson u. Corsxorphine 85.
Henle 10, 690, 732, 743, 832, 882, 1053.
Henle u. Schupp 738.
Henrich 715.
Henriques 653.
Henry, L. 16, 17, 41, 62, 63, 68, 77, 81, 84, 108, 133, 159, 165, 167, 172, 173, 327, 467, 505, 657, 659, 709, 730, 797, 900, 1039.
Henry, P. 484.
Hentschel 6, 10, 100, 681, 732, 737.
Henze 790.
Hepp, Uhlenhut u. Römer 594.
Hepworth u. Clapham 929.
Herb 659.
Hermbstädt 775.
Herold 118.
Herre 734.
Herrmann 700, 702, 742, 941, 967.
Herronet 6.
Hertzka 108.
Herez 672.

Herz u. Dick 851.
Herz u. Rathmann 844, 855.
Herzfeld 190, 203, 246.
Herzfelder 812.
Herzig 22, 114, 147, 775.
Herzig u. Hofmann 119.
Herzig u. Kascrer 106, 635.
Herzig u. Lampe 119.
Herzig u. Pollak 124, 147, 782.
Herzig u. Schönbach 123, 782.
Herzig u. Theuer 114.
Herzig u. Tichatscheck 124, 783.
Herzig u. Wengraf 22, 105, 142.
Herzig u. Wenzel 114, 124, 727.
Herzig u. Zeisel 113.
Herzog 9.
Herzog u. Hänen 9, 31.
Heß 33, 1016.
Heß u. Reitter 159, 163.
Heß u. Uibrig 1026.
Hesse 24, 599, 607, 618, 623, 726.
Hessert 489.
Heßler 653, 715.
Hewitt 347, 352, 356, 365, 367, 368.
Hewitt u. Tervet 368.
Hewitt u. Turner 368.
Heyl u. Meyer, O. 654, 659, 691.
Heymann u. Königs 100, 519, 524, 667.
Hieber 21.
Higson u. Thorpe 713.
Hildebrand, J. H. 879, 1028.
Hilditch 933, 964, 968, 972, 1001.
Hilditch u. Smiles 955, 968, 996, 1001.
Hilger u. Rothenfußer 461, 462.
Hill u. Black 158, 163.
Hillert 486.
Hilpert u. Grüttner 946, 961.
Hilsebein 734.
Hinrichsen 498, 731.
Hinrichsen u. Kindscher 846.
Hinsberg 435, 622, 624, 930, 950, 952, 959, 963, 964, 965, 967, 969, 971, 988, 1000, 1044.
Hinsberg u. Himmelschein 622.
Hinsberg u. Keßler 988.
Hirsch 618.
Hirzel 325, 326.
Hittorf 1046.
Hjelt, E. 477, 478, 484, 486, 723, 724.
Hlasiwetz 775.
Hlasiwetz u. Habermann 123, 191, 663.
Hlasiwetz u. Pfaundler 759, 771, 775.
Hobson 996.
Hochstetter 834.
Höchster Farbwerke 39, 48, 54, 57, 95, 101, 157, 558, 560, 561, 563, 564, 565, 567, 568, 570, 571, 575, 576, 577, 578, 579, 581, 582, 583, 584, 586, 587, 588, 589, 590, 600, 601, 622, 807, 842, 849, 855, 917, 983.
Höfer u. Mugdan 817.
Hoff van't 723.
Hoffmann 741.
Hoffmann, J. 623.
Hoffmann-La Roche & Co. 839.
Hoffmeister 138, 174, 881.
Hofmann u. Coutelle 1029.
Hofmann, A. W. v. 530, 541, 542, 737, 740, 749, 750, 814, 849, 875, 876, 940, 1021, 1047, 1048.
Hofmann, A. W. v. u. Cahours 726.
Hofmann, A. W. v. u. Olshausen 1047.
Hofmann, A. W. v. u. Snape 9.
Hofmann, F. 7.
Hofmann, K. 557.
Hofmann, K., Kirmreuther u. Thal 22.
Hofmann, K., Höbold u. Quoos 957.
Hofmann, K. u. Otto 968.
Hofmann, K. u. Rabe 941.
Hofmann, P. W. 832.
Höhn u. Bloch 1010.
Holde 792, 793, 857, 889, 890.
Holde u. Schwarz 639.
Holdermann 981.
Hollander 532.
Holleman 747, 919.
Holleman u. Caland 981.
Hollmann 1024, 1039, 1040, 1041.
Holmberg 480, 495, 940, 943, 945, 953, 1008, 1011.
Holmberg u. Mattison 939, 940, 944.
Holt, A. 871, 1021, 1022, 1030.
Hölzer 40.
Holzwart 1049.
Homolka 528, 639, 686.
Hönig 593, 847.
Hoogewerff u. Dorp van 671, 746, 749, 750.
Hoove van 105.
Hope u. Perkin 707.
Hope u. Riley 817.
Hoppe-Seyler u. Thierfelder 474.
Höring 38, 108, 167, 171.
Höring u. Baum 65.
Hörmann 175.
Horrmann u. Wächter 302, 311.
Horsley u. The united Alkali Company 818.
Horton 183.
Hösch 391, 392, 759, 765, 788, 914, 915.
Hösch u. Zarzecki v. 759, 788.
Houben 2, 62, 65, 66, 358, 359, 380, 390, 470, 505, 514, 521, 529, 597, 676, 677, 678, 730, 814, 861, 862, 945, 947, 1006, 1009, 1047, 1049.
Houben u. Arnold 132.
Houben u. Boedler 865.
Houben u. Doescher 677, 929, 997, 1009.
Houben u. Freund 677.
Houben u. Führer 131, 132, 133.
Houben u. Hahn 491, 505.
Houben u. Kauffmann 478.
Houben u. Kesselkaul 675, 676, 677, 1009.
Houben u. Pohl 677, 1009.
Houben u. Schultze, M. L. 945, 1008, 1010.
Houzeau 271, 272.
Houzeau u. Renard 271.
Hövermann 579.
Hübener 846.
Hübl v. 792.
Hübner 141, 665, 812, 975, 1043.
Hudson u. Harding 181, 235, 237.
Hudson u. Sawyer 183.
Hüllweck u. Steibelt 472.
Hummel u. Perkin 361.
Hunnius 42.
Husemann 974, 975.
Hutchinson 743.
Hyde 412.

Ilhiney 855.
Iljin 766.
Iljinsky 561, 566, 614, 981.
Imbert u. Kraft 94.
Imbert u. Konsortium f. elektrochem. Industrie, Nürnberg 918.
Ince 718.
Ipatiew 71, 91, 1026.
Ipatiew u. Grawe 71.
Ipatiew u. Leontowitsch 171.
Ipatiew u. Ogonowsky 864.
Irvine 116, 224, 787.
Irvine u. Gilmour 225.
Irvine u. Hynd 225, 226.
Irvine, Macdonald u. Souter 787.
Irvine u. Moodie 116.
Irvine u. Paterson 116, 154, 787.
Irvine u. Scott 225.
Irvine u. Steele 227.
Iwig u. Hecht 748.

Jablonski u. Einbeck 760.
Jackson, C. 517.
Jackson u. Beggs 607, 608.
Jackson u. Bolton 533, 535, 538, 541.
Jackson u. Carlton 115.
Jackson u. Fiske 517.
Jackson u. Grindley 617.
Jackson u. Koch 515.
Jackson u. Oenslager 618, 619.
Jackson u. Porter 617.
Jackson u. Rolfe 665.
Jacobi u. Merling 871.
Jacobsen, O. 12, 13, 666, 668, 680, 748.
Jacobsen, O. u. Neumeister 1041.
Jacobsen, O. u. Schnapauff 987.
Jacobsen, P. 544, 651, 948, 1039.
Jacobson, P. u. Ney 948.
Jacoby 742.
James 701, 705, 706, 707, 896.
Jannasch 863.
Jannasch u. Fittig 519.
Jannasch u. Gottschalk 280.
Jannasch u. Weiler 650.
Janssen 659.
Jantsch u. Urbach 329, 330.
Japp u. Davidsohn 351.
Japp u. Findley 106.
Japp u. Knox 85.
Japp u. Lander 85.
Japp u. Meldrum 85.
Japp u. Michie 85, 164.
Japp u. Müller 610.
Japp u. Müller 622.
Japp u. Streathfield 592.
Japp u. Willcock 624.
Jaroschenko 15.
Jaubert 552.
Jawein 1027.
Jayne 687.
Jeanrenaud 28, 639, 741.
Jeffreys 749, 750.
Jehn 643.
Jerdan 725.
Jerusalem 891.
Jobst u. Hesse 343.
Jochem 831, 869.
Jocicz 81, 674.
Johansson 480, 504.
Johansson u. Hagmann 481.
Johansson u. Lebelius 484.
Johnson, F. M. G. u. McIntosh 862.
Jones 479, 741.
Jones u. Cook 115.
Jörgensen 317.
Jörlander 170, 172, 173.
Jörisson 254.
Jourdan 704, 705.
Jüngermann 108.
Junghahn 980.
Junghans 586.
Just 739.
Jüttner 318.
Juvalta 818, 879.

Kachler 330, 748.
Kade 818.
Kahlbaum 1033.
Kahlbaum, C. A. F., chem. Fabrik 146, 299.
Kahn 730.
Kailan 484.
Kalb 593.
Kalle u. Co. 51, 58, 84, 822, 855, 879, 880, 983.
Kanitz 639.
Kanonnikow u. Saytzew 71, 733, 896.
Kapf u. Paal 706.
Kardos 613.
Karnowski u. Tambor 765.
Karrer 125, 211, 392, 778, 1016.
Karrer u. Hurwitz 788.
Karrer u. Lang 227.
Karrer u. Nägeli 119, 121, 227.
Karrer u. Smirnoff 205, 211.
Karrer u. Widmer 227.
Karrer, Widmer u. Smirnoff 214.
Karvonen 132.
Kast 933.
Kastle u. Hill 986.
Kauffmann, H. 22, 345, 346, 600, 986.
Kauffmann, H. u. Kieser 22, 346.
Kauffmann, H. u. Vorländer 988.
Kaufler 580.
Kaufler u. Imhoff 584.
Kaufmann, A. 729, 736.
Kaufmann, A. u. Luterbacher 732.
Kaufmann, A. u. Valette 400.
Kaufmann, H., Fritz u. Grombach 22.
Kaufmann, H. P. 20.
Keffler 586.
Kegel 88.
Kehrer u. Hofacker 638.
Kehrmann, F. 317, 320, 331, 331, 340, 346, 347, 348, 350, 351, 352, 356, 362, 365, 369, 370, 376, 515, 516, 517, 527, 530, 534, 536, 537, 538, 542, 552, 599, 603, 611, 612, 613, 615, 649.
Kehrmann u. Bahatrian 539, 540, 542, 543.
Kehrmann u. Betsch 540, 614.
Kehrmann u. Bohn 372.
Kehrmann u. Boubis 349, 350.
Kehrmann u. Dardel 955.
Kehrmann u. Dengler 373, 369.
Kehrmann u. Duttenhöfer 353, 369, 955.
Kehrmann u. Effront 331.
Kehrmann, Lievermann u. Frumkine 956.
Kehrmann u. Mascioni 878.
Kehrmann u. Mattisson 335, 600.
Kehrmann u. Messinger 341, 342, 611, 614.
Kehrmann u. Sandoz 374.
Kehrmann u. Sava 955.
Kehrmann u. Solonina 342.
Kehrmann u. Tiesler 532, 537, 538, 543, 604, 614, 808, 878.
Kehrmann u. Wentzel 22.

Kekulé 105, 678, 737, 739, 745, 885, 935, 948, 1006, 1041.
Kekulé u. Fleischer 330.
Kekulé u. Franchimont 559.
Kekulé u. Linnemann 942, 957.
Kekulé u. Strecker 606.
Kekulé u. Zincke 1021, 1039, 1040, 1041.
Kelbe u. Pfeiffer 664.
Kelber 905, 914.
Keller 737, 1021, 1036.
Kempf, R. 606, 704, 789, 791, 792.
Kempf, R. u. Moehrke 533, 535, 811, 858.
Kempf, Th. 801, 824, 829, 834, 892.
Kendall u. Sherman 462.
Kent u. Tollens 662.
Kerez 898.
Kerschbaum 654, 660.
Kessel 133.
Khotinsky u. Patzewitch 23.
Kickton u. Behnke 904, 909.
Kietreiber 686.
Kiliani 179, 180, 184, 191, 196, 197, 198, 199, 486, 496, 659, 662, 663, 709.
Kiliani u. Herold 198.
Kiliani u. Koehler 179.
Kiliani u. Loeffler 198, 199, 200, 486, 496.
Kiliani u. Naegell 199, 200.
Kiliani u. Sanda 198.
Kinzel 640.
Kinzlberger u. Co. 842.
Kipping 713, 716, 717.
Kircher 578, 579, 720.
Kirchhoff 846.
Kirpal 146, 750.
Kirpal u. Bühn 148, 149.
Klages 61, 167, 171, 523, 536, 833, 1028, 1030.
Klages u. Allendorf 331, 1028.
Klages u. Keßler 175.
Klages u. Lickroth 331.
Klages u. Liecke 885.
Klages u. Margolinsky 654.
Klages u. Storp 885.
Klason 936, 940, 941, 948, 949, 1003, 1010, 1042, 1048.
Klason u. Norlin 46, 94, 800.
Kleber 133.
Klee 125.
Klemenc 118, 138, 145.
Klimont 846, 911.
Kling 19.
Kling u. Roy 80.
Kling u. Viard 19.
Klinger 624, 954, 955, 1009, 1044.
Klinger u. Kolvenbach 624.
Klinger u. Maassen 954, 957.
Klinger u. Standke 624.
Klopfer 798.
Klüger 160.
Knapp, v. 623.
Knecht 26.
Knecht u. Hibbert 627.
Knipscheer 86.
Knöfler u. Boessnek 84.
Knoll u. Co. 899, 900, 998.
Knop, A. u. W. 775.
Knops 1033.
Knorr 20, 174, 438, 439, 440, 620, 638, 652, 653, 897.
Knorr u. Blank 410.
Knorr u. Haber 494.
Knorr u. Hörlein 143.
Knorr u. Mathes 1032.
Knorr, Rothe u. Overbeck 21.
Knövenagel 22, 355, 500, 501, 689, 690, 691, 695, 696, 708, 714, 717, 718, 976, 977.
Knövenagel u. Bückel 617.
Knövenagel u. Heckel 104.
Knövenagel u. Lange 936.
Knövenagel u. Mercklin 654.
Knövenagel u. Polack 1001, 1003.
Knövenagel u. Renner 998.
Knox u. Will 600.
Kobe 772.
Koch, Fr. 180, 770.
Kohler 67, 974, 1017, 1019, 1032.
Kohler u. Donald 972.
Kohler u. Reimer 1000.
Kohlstock 639.
Kohn, L. 80.
Kohn u. Ostersetzer 117.
Kohn u. Trantom 663.
Köhnlein 898, 901.
Kohnstein 767.
Kolbe 122, 123, 647, 665, 681, 682, 742, 744, 975, 1014, 1041.
Kolbe u. Lautemann 681.
Kolbe u. Wischin 488, 499.
Kollrepp 532.
Kolotow 81.
Kolthoff 793.
Komarowski u. Kostanecki 778.
Komnenos 686, 689, 695.
Komppa 480, 695, 715, 717.
Kondakow 91, 730, 807, 859, 1019, 1026, 1030.
Konek, v. 95, 960.
König, G. 942.
König, P. 791.
König u. Kostanecki 759.
Koenigs 748, 838, 974, 997, 1001, 1036.
Königs u. Happe 83.
Koenigs u. Kinne 937.
Königs u. Knorr 203, 204, 213, 463.
Königs u. Körner 748.
Königs u. Mai 522, 600, 611.
Königs u. Wagstaffe 81.
Konowalow 863.
Konsortium f. elektrochem. Industrie, Nürnberg 808, 818, 819, 820, 910, 911.
Kopetschni u. Karczag 839, 840, 841.
Korczynski 862.
Koreff 614.
Körner 45, 624.
Korten u. Scholl 814.
Kossel 474.
Koßler u. Penny 880.
Kostanecki, v. 28, 97, 114, 120, 340, 361, 681, 682.
Kostanecki, v. u. Edelstein 138.
Kostanecki, v. u. Gurgenjanz 367.
Kostanecki, v. u. Krembs 765.
Kostanecki, v. u. Lampe 119, 142, 759, 782.
Kostanecki, v. u. Niementowski 570.
Kostanecki, v. u. Rozycki 778.
Kostanecki, v. u. Tambor 396, 759, 778, 781.
Kötz 945, 1017, 1033.
Kowalski 614, 935.
Krafft 107, 662, 672, 712, 716, 742, 743, 744, 818, 992.
Krafft u. Beddies 861.
Krafft u. Bourgeois 100.
Krafft u. Bürger 733.
Krafft u. Lyons 951.
Krafft u. Merz 818.
Krafft u. Roos 4, 122, 979, 992.
Krafft u. Stauffer 735, 739.
Krafft u. Vorster 951, 966, 972, 998.

Krafft u. Wilke 979.
Krakau 1022.
Kramer 931.
Kramer u. Reid 936.
Krämer 26, 771, 1025.
Krämer u. Spilker 108, 1031, 1036.
Krämer u. Weißgerber 79, 171.
Krassuski 173, 171.
Krassuski u. Duda 174.
Krauß u. Crede 891.
Krause, E. 798.
Krause, E. u. Pohland 798.
Kraut u. Wahlforß 326.
Kreis 726.
Kressner 709.
Kreutz 496.
Kriechbauer 105.
Kronfeld 853.
Kronstein 795, 864, 1046.
Krüger 949, 1876.
Krüger, F. 832.
Krüss 739.
Krzemecki 854.
Kues u. Paal 717, 927.
Kuhara 738.
Kühling 986.
Kuhlmann 319.
Kulka 118.
Kümmel 814.
Kümmel u. Wobig 814.
Kumpf 116.
Kunz 829.
Kupferberg 682.
Kurbatow 991.
Kurnakow 740.
Kurowski u. Nissenmann 251.
Küster 634, 638.
Küster u. Stallberg 660.
Kutscheroff 1022, 1032.
Kux 643.
Kym 45, 916.

Laar 727.
Labat 790, 908.
Lachmann 86.
La Coste u. Michaelis 640.
Ladenburg 83, 137, 282, 527, 833.
Ladenburg u. Filtz 665.
Ladenburg u. Quasig 282.
Lagermark 674.
Lagodzinski 560, 570, 599, 605, 720.
Lagodzinski u. Hardine 545.
Lalande, de 562, 563.
Lampe 107.
Landau 879.
Landolt 26, 852.
Lanfry 969.
Lang 713.
Langer 808.
Langheld 385.
Lanser 1037.
Lapworth 595, 880.
Lapworth u. Chapman 595.
Lassar-Cohn 110, 657, 748.
Lassar-Cohn u. Schulze 829, 892.
Laubé 581.
Lauhenheimer 60, 532, 602.
Lauch 78.
Laurenco 12.
Laurent 511, 553, 551, 557, 738.
Lautenois 898.
Lauth 547, 580.
Laves 973.
Lawrence 711.
Le Bas 933.
Lebedew 1021, 1030, 1031.
Lecher 938, 958, 961, 962, 1005.
Lecher u. Simon 1005.
Lecher u. Wittwer 958, 1005.
Ledderhose 474.
Lederer 82.
Lederer u. Manasse 82.
Leeds 271, 272, 557, 664.
Legler 272.
Lehmann 735.
Lellmann 1017, 1036.
Lellmann u. Schleich 705.
Lellmann u. Schliemann 645.
Lellmann u. Schwaderer 1036.
Lemoult 1024.
Lénart 400.
Lengfeld u. Stieglitz 749.
Leober 959.
Leoni 687.
Lerch 530, 531.
Le Royer 720.
Lespieau 131.
Lespieau u. Viguier 883.
Lesser 591.
Le Sueur 747, 1039.
Letts 737, 739.
Leuchs 705, 712.
Leuchs u. Boll 847, 848.
Leuchs u. Geiger 110.
Leuchs u. Splettstößer 192.
Leuckhardt 940.
Leukart 680, 717.
Levene u. Jacobs 181.
Levi 679.
Levy 157.
Levy, S. 532.
Levy, S. u. Andreocci 700
Levy, S. u. Schultz 531, 535 603, 605, 609.
Ley u. Engelhardt 879.
Ley u. Popoff 861.
Libschütz u. Wenzel 27.
Lidforss 761.
Liebau u. Co 365.
Lieben 13, 80, 91, 110, 160, 499, 891, 892.
Lieben u. Rossi 741, 871.
Liebermann 3, 26, 48, 97, 98, 137, 138, 544, 546, 550, 556, 557, 560, 561, 580, 582, 589, 592, 599, 601, 602, 618, 688, 729, 879, 1035.
Liebermann u. Bendet 807.
Liebermann u. Bollert 585.
Liebermann u. Dehnst 565.
Liebermann u. Dittler 54, 545, 546.
Liebermann, Glawe u. Linnenbaum 605.
Liebermann u. Hagen 107, 635.
Liebermann u. Hörmann 181, 729.
Liebermann u. Ilinsky 522.
Liebermann u. Jacobson 54, 544, 545.
Liebermann u. Jellinek 114.
Liebermann u. Kardos 1015, 1022, 1035.
Liebermann, Kardos u. Mühle 595, 1035.
Liebermann u. Kleemann 705.
Liebermann u. Kostanecki 26, 569, 601, 648.
Liebermann u. Kühling 640.
Liebermann u. Lindenbaum 27, 373.
Liebermann u. Mamlock 605.
Liebermann u. Ruber 1030.
Liebermann u. Troschke 582, 584.
Liebermann u. Witt 592, 687.
Liebermann u. Zsuffa 1021, 1022, 1035.
Liebig, H. v. 87, 726.
Liebig, J. v. 87, 514, 531, 713, 746, 801, 828, 907.
Liebig, J. v. u. Wöhler 735, 899, 1016.
Liebmann 80.
Liebrecht 805.
Limpach 51.

Limpricht 90, 163, 648, 719, 720, 721, 744, 746, 980, 984, 997, 999.
Limpricht u. Schwanert 500.
Lindenbrunn 698.
Ling 534, 535.
Linke u. Mühlhausen 333.
Linnemann 37, 40, 104, 110, 732, 743, 744, 820, 871, 1033.
Linnemann u. Paul 1039.
Linnemann u. Zotta 661.
Lintner u. Düll 242.
Lipp 165, 172, 173, 174, 659, 744.
Lipp u. Richard 83.
Lipp u. Widmann 83.
Lipp u. Zirngibl 83.
Lippert 110, 111, 139.
Lippmann 176, 258, 456, 822.
Lippmann u. Fleißner 1009.
Lippmann u. Regensdorfer 828.
Litterscheid 132.
Litterscheid u. Thimme 132.
Ljubavin 429.
Llorenz 830.
Löb 744, 789.
Lobry de Bruyn 231, 853, 882, 899, 900.
Lobry de Bruyn u. Ekenstein, v. 12, 154, 460, 461, 462, 468.
Lobry de Bruyn u. Franchimont 231.
Lobry de Bruyn u. Leent, van 231.
Locher 15.
Lochert 151.
Lockermann u. Liesche 1022.
Löffler 408.
Loiseau 235.
Longuinine 845.
Looss 674.
Loquin 707.
Loring, Jackson u. Rolfe 3.
Losanitsch 816, 953.
Lossen 99, 741, 821, 912.
Loth u. Michaelis 967.
Loven 930.
Löw 219, 468, 685, 789.
Löwe 134, 758, 759.
Löwig, Weidmann u. Kopp 965, 975.
Löwy 229.
Lublin 21.
Lucas 650, 673.
Luckenbach 710.
Ludwig 69, 977.
Luiguinine 1024.
Lundin 644.
Lunge u. Petri 668.
Lustig 941.
Luther 638.
Luther u. Leubner 620.
Luther u. Weigert 1024, 1031.
Lux 911.
Lux 748.
Lwow 1021, 1032.

Maaß u. Mc. Intosh 866.
Mc. Gowan 993.
Mc. Ilhiney 644.
Mc. Intosh 866, 867.
Mc. Kenzie 116.
Mc. Leod 80, 81, 1034.
Mc. Leod u. Robinson 951.
Mc. Pherson 615, 616.
Mc. Pherson u. Boord 616.
Madelung 602.
Madsen 236, 715.
Magnanini 647.
Mai 748.
Mailfert 272.
Mailhe 14, 378, 656, 739.
Mailhe u. Godon 656.
Majima 306, 310.
Majima u. Takayama 118.
Malbot 833.
Malin 96.
Malmgren 676.
Mameli, Gambetta u. Rimini 886.
Mamontow 98, 104, 106.
Manasse 82.
Manasse u. Rupe 478.
Manasse u. Samuel 595.
Manchot u. Kampschulte 276.
Manchot u. Krische 929.
Mann u. Pope 934.
Mannich 113, 213, 343.
Maquenne 272, 458, 530.
Maquenne u. Goodwin 236.
Maquenne u. Roux 228, 234.
Marckwald 685, 694, 1044.
Marcusson u. Döscher 904, 905.
Margosches, Baru u. Wolf 890.
Margulies 113.
Märker 964, 965.
Markownikoff 71, 635, 658, 723, 861, 895, 896.
Marle, van u. Tollens 81.
Marshall u. Acree 124.
Martin 790, 934.
Martin u. Fuchs 807.
Martini u. Weber 102.
Martius 54.
Marx 87, 743.
Maryott 906.
Masson 64.
Massot 689.
Matsui 1008.
Matter 39.
Matthes 174.
Matzdorff 83.
Mauthner 106, 396, 655, 658, 692, 693, 747, 756, 949.
Mauthner u. Suida 597.
Maxwell 657, 738.
Mayer 486, 1028.
Mayer u. Englisch 662.
Mayer, F. u. Kaufmann, W. 591.
Mayer, P. u. Neuberg 460.
Mayer, W. u. Tollens 181.
Mazzara 825.
Mazzara u. Borgo 825.
Mazzara u. Discalzo 536.
Meerwein 108, 165, 431, 478, 497, 498, 1013.
Mehlis 739.
Meisenheimer 106, 496, 1043.
Meisenheimer u. Patzig 600.
Meldola u. Morgan 544.
Meldrum 481, 505, 722.
Melikow 172.
Menschutkin 15, 18, 95, 645, 874, 954.
Merck, E., Darmstadt 45, 80, 100, 212, 299, 822.
Mereskowski 937.
Merling 395, 743, 864.
Merling u. Welde 696.
Mertens 692.
Merz u. Diehl 554.
Merz u. Mühlhäuser 984.
Merz u. Strasser 105.
Merz u. Tibirica 674.
Merz u. Weith 107, 823, 858, 928.
Meslans 796.
Messinger 891, 904.
Messinger u. Engels 322.
Messinger u. Vortmann 880.
Mettler 397, 742.
Metzeler 893.
Metzner 90.
Meunier 12, 80, 153, 677, 817.
Meyenberg 695.
Meyer, A. 715.
Meyer, E. v. 28, 126, 612, 1049.
Meyer, E. v. u. Näbe 1048.
Meyer, F. 720.
Meyer, Fr. 974.

Meyer, H. 2, 3, 9, 19, 24, 25, 35, 118, 124, 146, 501, 549, 598, 631, 635, 638, 639, 643, 725, 726, 728, 729, 734, 737, 745, 750, 792, 793, 811, 827, 842, 852, 892, 1053.
Meyer, H. u. Schlegl 990.
Meyer, H. u. Turnau 637.
Meyer, J. 53.
Meyer, K. H. 20, 41, 113, 330, 331, 334, 335, 916.
Meyer, K. H. u. Bergius 44, 48, 114, 137, 916.
Meyer, K. H. u. Gottlieb-Billroth 343, 344, 345.
Meyer, P. J. 927.
Meyer, R. 662, 663, 664, 678, 847, 933.
Meyer, R. u. Desamari 515.
Meyer, R. u. Hartmann, E. 31, 983.
Meyer, R. u. Jugilewitsch 726.
Meyer, R. u. Saul 104, 352, 365.
Meyer, R. u. Tögel 699.
Meyer, R. u. Wesche 929.
Meyer, V. 433, 602, 649, 652, 660, 668, 734, 838, 927, 928, 933, 974, 980, 984.
Meyer, V. u. Altschuh 3.
Meyer, V. u. Auwers 646.
Meyer, V. u. Demole 15.
Meyer, V. u. Jacobson 116, 721, 902.
Meyer, V. u. Meyer, C. 19.
Meyer, V. u. Müller, F. 862, 863.
Meyer, V. u. Oelkers 708.
Meyer, V. u. Sudborough 649.
Michael 20, 173, 212, 463, 487, 498, 621, 649, 684, 699, 704, 713, 716, 808, 889, 1015, 1027, 1033, 1037.
Michael u. Adair 970.
Michael u. Bucher 1037.
Michael u. Cobb 604.
Michael u. Hartmann 896.
Michael u. Hibbert 1047.
Michael u. Leighton 77, 173.
Michael u. Norton 666, 890, 891.
Michael u. Oechslin 650.
Michael u. Palmer 609, 610, 740.
Michael u. Wolgast 18.
Michaelis 460, 734.
Michaelis u. Davidson 762.
Michaelis u. Lachwitz 823, 836, 850.
Michaelis u. Linke 943.
Michaells u. Siebert 739.
Michaelis u. Wagner 1001.
Michel 618.
Michel u. Grandmougin 544.
Michle 709.
Michler 9.
Mignonac 424.
Miklaschewsky 77.
Miller, v. u. Hofer 745.
Miller, O. 546, 554, 661, 682.
Miller, St. P. u. Gurley 819.
Milrath 903.
Miolati 741.
Mitscherlich 748.
Mjöen 1020, 1033.
Möhlau, R. 96, 98, 401.
Möhlau u. Heinze 101.
Möhlau u. Steimmig 97.
Moiser 166.
Moissan 796, 898.
Moissan u. Meslans 796.
Möller 582, 583.
Möller u. Strecker 634.
Monier-Williams 380.
Monnet, Reverdin u. Nölting 666.
Montague 423, 839.
Montemartini 713.
Monthulé 905.
Moore 745.
Morawski 912.
Morgan u. Vining 591.
Morrell u. Burgen 1047.
Moscheles u. Cornelius 634.
Möslinger 894.
Mossler 647, 746.
Mothwurf 23.
Mouneyrat 911.
Mouneyrat u. Pouret 817.
Moureu 127, 143, 160, 674, 675, 678, 1022.
Moureu u. Delange 678.
Moureu u. Desmots 84.
Moureu u. Mignonac 424.
Mudroycic 140.
Mühlhäuser 526.
Mulder 116, 581.
Müller 77, 652, 685, 1032.
Müller, A. 95.
Müller, E. u. Loebe 858.
Müller, H. 817, 818, 948.
Müller, W. 1028.
Mulliken 745.
Mündner u. Tollens 859.
Münter u. Tollens 181, 188.
Muntz 236.
Mylius 541, 549, 614.

Nagai 758.
Nahnsen 679.
Name, van u. Maryott 829.
Naquet 317, 322.
Nasini u. Costa 957.
Nasini u. Scala 957.
Natterer 100, 162, 1039, 1041.
Nauen 50.
Nef 3, 41, 75, 80, 93, 105, 108, 110, 111, 117, 126, 127, 131, 143, 165, 167, 171, 197, 263, 264, 269, 334, 496, 519, 539, 605, 674, 684, 701, 704, 741, 1043, 1049, 1050.
Nencki 726.
Neresheimer 315.
Neßler 14.
Neuberg 177, 185, 188, 237, 238, 399, 410, 421, 441, 459, 460, 790, 908.
Neuberg u. Neimann 413, 640.
Neukerg u. Nord 426, 436, 938.
Neuberg u. Rheinfurth 427.
Neuberg u. Silbermann 49.
Neuberg u. Strauß 159.
Neuberg u. Wolff 227.
Neuhöffer u. Schultz 623.
Neumann, A. 458.
Neustädter 80, 169, 1039.
Nevile u. Winther 43, 665
Newsbury u. Chamot 152.
Nickel 764.
Nicklès 324.
Niederist 37, 40.
Niementowski 85.
Niemeyer 513, 604.
Nierenstein u. Spiers 33.
Nietzki 22, 123, 226, 344, 517, 518, 521, 526, 530, 539, 540, 599.
Nietzki u. Benckiser 28, 528, 530, 531.
Nietzki u. Guitermann 612, 613, 614.
Nietzki u. Kehrmann 28, 530, 612, 614.
Nietzki u. Moll 531, 539.
Nietzki u. Preusser 540.
Nietzki u. Rechberg 527.
Nietzki u. Rosemann 531.
Nietzki u. Schmidt 527, 623.

Nietzki u. Schmidt, A. W. 530.
Nietzki u. Schmidt, Fr. 539, 542.
Nietzki u. Schneider 519, 537, 611, 613.
Nietzki u. Schröter 368, 374.
Nitritfabrik 775.
Nivière 167.
Noack 776.
Noad 664.
Noah 570.
Nölting 52, 720.
Nölting u. Battegay 917.
Nölting u. Baumann 518, 519.
Noelting, Braun u. Thesmar 867.
Nölting u. Forel 518.
Nölting u. Grandmougin 545.
Nölting u. Trautmann 903.
Nölting, Witt u. Forel 518.
Nölting u. Worthmann 581, 582, 583, 587.
Nölting u. Wrzesinski 45.
Nord 938.
Nordmann 742.
Norris u. Sanders 22.
Norris, Thomas u. Brown 808, 827, 840.
Norton u. Prescott 105.
Norton u. Tscherniac 828.
Nourrisson 720.
Nover 518.
Noyes 110, 660, 665, 667.
Nagai 778.

Obermeyer 936, 950.
Obermiller 973, 980, 981, 985.
Oddo 32, 105, 997, 1036.
Oddo u. Cusmano 105.
Oddo u. Moueli 682, 1032.
Odén, Sven 786.
Öfele 953, 964, 969, 972.
Offer 229.
Ofner 459.
Oglialoro 685, 686.
Öhler 803.
Oliveri-Mandalà 609.
Oliveri-Mandalà u. Calderaro 609.
Oliveri u. Tortorici 606.
Olivier 817, 971, 985.
Oppé 489.
Oppenheim 896.
Oppenheim u. Vogt 45.
Orndorff 1039.
Orndorff u. Balcom 1038, 1039.
Orndorff u. Cameron 1031.
Orndorff u. Issel 828.
Orndorff u. Megraw 1031.
Orndorff u. Morton 108.
Orndorff u. White 1038, 1041.
Ornstein 801.
Orton, Edwards u. King 808.
Orton u. Jones 808.
Orton u. King 804.
Ost 2, 183, 427, 682.
Österle u. Haugseth 561.
Österle u. Tisca 114.
Ostromysslenski 20, 1021, 1022, 1025, 1029, 1032.
Ostwald 641, 644, 645, 652, 654.
Oswald 790, 877, 881.
Ott, E. 472, 477, 478, 482, 483, 505, 508, 512, 513, 1046.
Ott u. Nauen 113, 120, 121.
Ott u. Schmidt, K. 509.
Otto, R. 271, 272, 647, 941, 958, 964, 967, 970, 972, 973, 974, 991, 997, 1002,
Otto u. Lüders 996.
Otto u. Ostrop 1001.
Otto u. Rössing 939, 958, 959, 970, 994, 995.
Otto u. Troeger 957, 987, 995.
Otto u. Verley 272.
Otto u. Voigt 1049.
Otto u. Zuschlag 1002.

Paal 3, 706, 713, 855, 927.
Paal u. Hoffmann 653, 927.
Paal u. Hörnstein 470.
Paal u. Hubaleck 995.
Paal u. Püschel 927.
Paal u. Weidenkoff 68, 69.
Page 816, 819.
Page u. Smiles 968.
Pape 658.
Parry 165.
Päßler 770.
Päßler u. Hoffmann 757, 770.
Pasteur 322.
Patein 955, 966.
Paternó 801, 1013, 1041.
Paternó u. Canzoneri 987.
Paternó u. Mazzara 160.
Paternó u. Oliveri 1013, 1051.
Pauly 634, 696, 750, 881.
Pauly u. Gundermann 790, 881, 882.
Pauly u. Lockemann 138.
Pauly, Schübel u. Lockemann 119.
Pawlow 71.
Payen 756, 769.
Pechmann, v. 48, 123, 124, 384, 433, 435, 436, 500, 521, 524, 525, 596, 635, 649, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 724, 725, 739, 746, 747, 748, 1000, 1023.
Pechmann, v. u. Dahl 1043.
Pechmann, v. u. Duisberg 722.
Pechmann, v. u. Graeger 722.
Pechmann, v. u. Krafft 722.
Pechmann, v. u. Röhm 1033.
Pechmann, v. u. Seel 610.
Pechmann, v. u. Vanino 261, 265, 266, 268.
Pechmann, v. u. Wedekind 524.
Pelletier 762.
Pellizzari 739.
Pelouze 184, 477.
Pence 853.
Peratoner 826.
Peratoner u. Finocchiaro 826.
Peratoner u. Genco 532, 533, 606, 625, 825.
Peratoner u. Strazzeri 747.
Peratoner u. Vitale 826.
Perger, v. 580, 582, 583, 584.
Perkin 48, 114, 132, 137, 173, 341, 356, 361, 487, 500, 559, 683, 684, 691, 692, 693, 697, 705, 713, 716, 717, 730, 759, 760, 762, 765, 779, 781, 982, 1017, 1020, 1028, 1033.
Perkin u. Allen 769.
Perkin u. Briggs 780.
Perkin u. Claisen 426.
Perkin u. Cope 759, 760.
Perkin u. Duppa 861, 898.
Perkin u. Hummel 120.
Perkin u. Pratt 94.
Perkin, Robinson u. Turner 358.
Perkin u. Sprankling 487.
Perkin u. Uyeda 770.
Perkin u. Whattam 568.
Perkin u. Wood 760.
Perkin u. Yoshitake 762, 765, 784.
Peter 106.
Petersen 45, 649, 737.
Petrenko-Kritschenko u. Eltschanioff 425.
Petrenko-Kritschenko u. Konschin 166.

Pfeifer, P. 319. 331. 333. 334. 337. 338. 340, 341. 345. 619.
Pfeiffer. J. u. Mauthner 817.
Pfeiffer, J. u. Möller 1037.
Pfeiffer, J. u. Starrasy 816.
Pflug 542.
Pherson u. Boord 516.
Philippe 184.
Piccard 376. 558. 602.
Piccard u. Dardel 376.
Pickard u. Kenyon 8.
Pickard u. Littleburg 8.
Pickles 1030.
Pickles u. Weizmann 191. 505.
Pictet 102. 212. 245. 267.
Pictet u. Castan 211. 212. 245.
Pictet u. Cramer 211.
Pictet u. Gams 659.
Pictet, A. u. Pictet, J. 245.
Pictet u. Reilly 212.
Pictet u. Sarasin 211.
Pieroni 892.
Pieroni u. Tonnioli 892.
Pierre u. Puchot 661.
Péligot 496. 743.
Piloty 178, 404. 467, 999.
Piloty u. Wilke 1036.
Pingel 707.
Pinner 157, 159, 163, 406. 407. 640. 740. 741. 842, 977. 1007. 1039. 1040. 1049.
Pinner u. Fuchs 738.
Pinner u. Klein 947. 1049.
Pinnow 607. 608. 990.
Piria 744. 775.
Pizzorno 793.
Plagemann 623.
Planta u. Schulze 238.
Plaskuda u. Zincke 670.
Plath 568.
Pleus 123.
Plimmer u. Eaves 793. 857.
Plotnikow 862.
Pogorzelsky 165. 174.
Poleck u. Thümmel 1044.
Polko 713.
Pollak 816.
Pollak u. Feldscharek 141.
Pollak u. Goldstein 141.
Pomeranz 499, 652.
Poncio u. Gastaldi 793.
Ponomarew 1048.
Pope u. Peachey 957.
Pope u. Wood 854, 856.
Popoff 647. 672.
Posner 136. 439. 541. 603. 609. 618. 619. 620. 621. 631. 635. 685. 687. 689. 690. 693. 697. 698. 701. 717. 741. 945.
Posner u. Lipski 621.
Possanner u. Ehrenthal 166.
Pötsch 674.
Pottevin 776.
Prager 650. 857.
Pratesi 1039.
Prätorius u. Korn 1019. 1034.
Preiswerk 635. 650. 723. 726.
Prescott u. Smiles 959.
Price u. Twiß 957. 959. 963.
Prileshajew 167. 258. 259. 1026.
Pringsheim 231. 233.
Pringsheim u. Eißler 240.
Pringsheim u. Merkatz. v. 236.
Pringsheim u. Langhans240.
Pringsheim u. Lichtenstein 241.
Pringsheim u. Persch 227. 240.
Pringsheim u. Ruschmann 231.
Pringsheim u. Schmalz 246.
Prinz 734. 943.
Procter-Paeßler 765. 770.
Protopopow u. Reformatzki 73.
Prunier 107.
Przybytek 166.
Pschorr 555. 613. 684. 685. 734. 838. 868.
Pschorr u. Buckow 555.
Pschorr u. Dickhäuser 117.
Pschorr u. Einkeck 311.
Pschorr u. Jaeckel 555.
Pschorr u. Vogtherr 556.
Pschorr, Wolfes u. Buckow 555.
Puls 95.
Pum 31.
Pummerer 966. 968. 987.
Pummerer u. Braß 623.
Pummerer u. Prell 616. 620. 624.
Purdie u. Bridgett 225.
Purdie u. Irvine 116. 221.
Purdie u. Paul 225.
Purdie u. Pitkeathly 116.
Purdie u. Scott 206.
Purdie u. Young 181. 225.
Puxeddu 1028.

Quenda 720.

Rabe. P. 20. 420. 441. 442, 443.
Rach 707.
Radziszewski 738.
Rahnteau 790.
Raiford 520.
Raiford u. Heyl 919.
Raikow 328. 331.
Raikow u. Raschtanow 663.
Rakshitt 812.
Rasch 505.
Raschig 24. 805. 824. 825.
Rasetti 896.
Rassow u. Bauer 699, 702, 703.
Rathke 977, 1003.
Rathsburg 797.
Rattner 708.
Read u. Hurst 853.
Read u. Williams 867.
Reboul 108. 111.
Reclaire 461.
Redman u. Rhodes 793.
Redman. Weith u. Brock 857.
Redtenbacher 1042.
Rée 720.
Reformatzky 72. 78. 646, 697.
Reformatzky u. Plesconossoff 697.
Regenbogen 761.
Regnault 936.
Reichard 276.
Reichel 1009.
Reicher 645. 652.
Reid 17. 907.
Reid, Mackolt u. Miller 622.
Reimer 387. 1034.
Reimer u. Tiemann 683.
Reinicke 716.
Reinking. Dehnel u. Labhardt 404. 405. 976.
Reissert 489. 490. 591. 705, 715. 800. 804.
Reithner 166.
Reitter u. Heß 406. 730.
Rembold 758.
Remfry 611.
Renard 271. 272.
Renesse 661.
Reuter 668. 980.
Reverdin 3.
Reverdin u. Crépieux 993.
Reychler 127. 131. 133. 524.
Reynoso 108.
Richter. v. 52. 600. 605. 620. 704. 757.
Richter. G. 101.
Richter. M. M. 520. 1012.

Riedel 690, 734.
Riedel, J. D., Akt.-Ges. 870.
Riegler 411.
Rieth u. Beilstein 895.
Riggs 908.
Riiber 1030, 1034.
Riiber u. Schetelig 1024.
Rimini 742.
Rimini u. Velardi 742.
Rinkes 311, 798.
Ritter, v. 640.
Robiquet 569.
Rohde 386.
Rohde u. Meißner 855.
Roithner 78, 1013, 1051.
Roloff 1023.
Romburgh, van 898.
Romeo 705.
Römer 580, 582, 801, 803.
Rona 853.
Roos 938.
Rosanoff, Prager 635, 649, 650.
Röse 163, 731.
Rosenheim u. Levy 337, 338.
Rosenheim u. Liebknecht 975.
Rosenheim u. Löwenstamm 336.
Rosenheim, Löwenstamm u. Singer 324.
Rosenheim, Samter u. Davidsohn 320, 328, 329, 330.
Rosenheim u. Sarow 975.
Rosenheim u. Schnabel 337, 338.
Rosenheim u. Singer 997.
Rosenheim u. Stellmann 327, 329.
Rosenmund 398, 655, 743, 920.
Rosenmund u. Harms 47, 916, 920.
Rosenmund u. Zetzsche 905.
Rosenstiel 105.
Rosenthaler 14.
Roser 692, 719.
Rosicki 119.
Rosinger 80.
Rösler 87.
Rossolymo 1027.
Roszkowski 95.
Roth 653, 724.
Roth u. Eisenlohr 513.
Rothmund u. Burgstaller 283.
Roubleff 825.
Roussin 550.
Roux u. Martinet 558.
Rübke 908.
Ruff 187, 188, 200, 663.
Ruff u. Ollendorff 190, 460.
Rügheimer 541.
Rügheimer u. Hoffmann 735, 835.
Ruhemann 340, 714, 836, 1032.
Ruhemann u. Merriman 1037.
Rumpf 852.
Ruoff 818.
Rupe 685, 686, 697, 698, 734, 735.
Rupe u. Busolt 647, 697, 698.
Rupe u. Iselin 313.
Rupe u. Keßler 860, 866.
Rupe u. Liechtenhahn 172.
Rupe u. Lotz 697.
Rupp 816, 887.
Ruß 815.
Russig 593.
Ruzicka 453.

Sabatier 11.
Sabatier u. Mailhe 63, 66, 105, 134, 724, 744, 935, 936, 949.
Sabatier u. Murat 105, 134.
Sabatier u. Senderens 14, 91, 134.
Sacher 903.
Sachs 444, 710.
Sachs u. Goldmann 654.
Sachs u. Lövy 380.
Sackur 318.
Saizew 964, 969.
Sakellarios 984.
Salibil 815, 862.
Salkind 380, 850.
Salkind u. Beburischwili 381.
Salkowski 137, 458, 635, 640, 723.
Salkowski u. Rudolph 137.
Salkowski jun. 479, 480.
Salomon 1011.
Sanders 614.
Sandmeyer 578, 792, 830, 867.
Sandqvist 849.
Sapper 723.
Sarauw 534, 603, 854, 856, 865, 866.
Sastry 912.
Saur 479.
Savarian 81.
Sawitsch 1032.
Saytzew 71, 488, 751, 911.
Schaarschmidt 53, 593, 950.
Schaarschmidt u. Herzenberg 593.
Schall 100.
Schall u. Uhl 100.
Schardinger 239, 240.
Scheele 775.
Scheiber 512, 513.
Scheiber u. Herold 21.
Scheibler 196, 496, 915, 934.
Scheibler u. Fischer 74.
Scheibler u. Mittelmeier 235, 237.
Scheibler u. Ziegner 699.
Scheid 625.
Schering, chem. Fabrik 521, 892.
Scherks 705.
Scherpenzeel, v. 668.
Scheuble 834.
Schiff 24, 102, 397, 399, 403, 451, 613, 634, 638, 903.
Schikoroff 71.
Schiller u. Otto 938, 939, 991, 996.
Schilling u. Vorländer 638.
Schischkowski u. Reformatzki 73.
Schlatter 105.
Schlebusch 827.
Schlenk 1021.
Schlenk u. Brauns 515.
Schlenk u. Ochs 74.
Schleussner u. Voswinckel 722.
Schliemann 236.
Schlosser u. Skraup 665.
Schlotterbeck 384, 385, 696, 703, 1041.
Schlubach 380.
Schmidlin 532, 604, 676, 815, 821.
Schmidlin u. Bergmann 448.
Schmidt 100, 565, 639, 1031.
Schmidt, E. 580, 581, 583, 592, 789.
Schmidt, E. u. Wilkendorf 84.
Schmidt, J. 61, 377, 379, 447, 556, 557, 602, 606, 607, 617, 912.
Schmidt, J. u. Austin 556.
Schmidt, J. u. Bauer, K. 87.
Schmidt, J. u. Kämpf 555, 556, 600.
Schmidt, J. u. Schairer 556.
Schmidt, J. u. Schall 441.
Schmidt, J. u. Söll 422.
Schmidt, J. u. Spoun 849.
Schmidt, J. u. Widmann 441.

Schmidt, R. E. 59, 115, 563, 566, 581, 581, 981, 982, 983.
Schmidt, R. E. u. Gattermann 568.
Schmiedeberg u. Meyer 639.
Schmitt 675, 682.
Schmitt u. Glutz 1011.
Schmoeger 246.
Schnapp 479, 647.
Schneegans 686.
Schneider 248, 473, 718, 955, 1027.
Schneider, W. u. Beuther 248, 249, 472.
Schneider, W., Clibbens, Hüllweck u. Steinbett 248.
Schneider, W., Müller u. Beck 955.
Schneider, W. u. Seebach 138.
Schneider, W. u. Stiehler 248, 472.
Schneider, W. u. Wrede 247, 248, 472.
Schnell 685.
Schnelle u. Tollens 192, 663.
Schniter 518, 535, 536.
Scholl, E. 229.
Scholl, R. 393, 564, 571, 580, 583, 588, 594, 595, 598.
Scholl, R. u. Kačer 583.
Scholl, R. u. Krieger 588.
Scholl, R. u. Matthaiopoulos 859, 899.
Scholl, R. u. Neovius 594.
Scholl, R. u. Neuberger 592.
Scholl, R., Schwinger u. Dischendorfer 563.
Scholl, R. u. Seer 594.
Scholl, R., Seer u. Zincke 592.
Scholl, R. u. Tritsch 592.
Scholl, R. u. Zincke 563, 571.
Schöller, A. 570.
Schöller, C. 951.
Scholtz 138, 1036.
Scholvien 1050.
Schönbein 271, 272, 282.
Schöne 948.
Schöpf 45, 913.
Schorigin 73, 141, 407, 675.
Schörk u. Nierenheim 821.
Schorlemmer 801, 803, 833.
Schotten u. Baumann 3, 4, 728, 736, 784.
Schrader 523.
Schramm 815, 833, 863.
Schreiber 40.
Schreier u. Wenzel 27.
Schrobsdorff 574, 576.
Schröter, G. 105, 107, 423, 449, 450, 507, 647, 676, 698, 711, 839, 863, 976, 986, 992, 1016, 1035, 1051.
Schröter, G. u. Eisleb 1015, 1051.
Schröter, G. u. Sondag 105, 106, 107.
Schryver 35.
Schryver u. Lees 835, 874.
Schultz 625.
Schultz, G. 556.
Schultz, H. 534.
Schulze 737.
Schulze, C. u. Tollens 12, 180.
Schulze, E. 238.
Schumacher, W. 188.
Schunck 581.
Schunck u. Marchlewsky 114, 550.
Schunck u. Roemer 568.
Schunke 318.
Schützenberger 323, 846.
Schwab 645.
Schwalbe 34, 805, 938.
Schwenk 567.
Sebor 986.
Sedgwick u. Collie 610.
Seeker u. Mathewsen 906.
Seelig 41, 808, 813, 816, 819.
Seer 560, 599.
Seer u. Ehrenzweig 599.
Seer u. Scholl 138.
Seidel 547.
Seidel u. Bittner 750.
Seidell 860.
Seifert 535, 716, 1007, 1011.
Seitz 288.
Semenoff 884.
Semmler 14, 127, 142, 285, 296, 302, 424, 751.
Semmler u. Bartelt 296.
Semper u. Lichtenstadt 116.
Senderens 91, 744.
Senff 670, 719.
Senhofer 981.
Senhofer u. Brunner 681, 682.
Senier u. Walsh 1046.
Sernow 891.
Sestini 599.
Severin 720.
Seyda 765.
Seyewetz u. Bloch 991.
Sharp 790.
Shukoff 649.
Shukow u. Schestakow 485.
Siegfried 13.
Siegfried u. Howwjanz 13.
Siegmund 620.
Siemens u. Berthelot 278, 280.
Siemens u. Halske 277, 283.
Silva 139.
Simonet 12.
Simonis 883.
Simonis u. Remmert 69, 141.
Simonsen 133.
Simonsen u. Rau 570.
Sintenis 138.
Skraup 30, 162, 728, 729, 785, 787.
Skraup u. Cobenzl 671.
Skraup u. König 235.
Skraup u. Zwerger 838.
Slothouwer 798.
Sluiter 612.
Smiles 951, 957.
Smiles u. Le Rossignol 956.
Smith 166, 760.
Smith u. Lewcock 861.
Smith u. Maiden 760.
Smythe 967, 973.
Snape 1021, 1047.
Société chimique des usines du Rhônes 51, 62.
Soc. an. d. mat. col. et prod. chim. de St. Denis, Paris 585.
Sokoloff 71.
Solonina 830, 988.
Solway 213.
Sommelet 68.
Sonn 761.
Sonn u. Müller 398, 743.
Soubeiran 828.
Soudworth 535, 536.
Southerdon 106.
Southworth 810.
Soxlet 182.
Späth 110, 131, 141, 380, 382.
Späth u. Roder 727.
Speier 12, 154.
Spence 846.
Spica 934.
Spiegel 495, 634, 658.
Spiegel u. Sabbath 111.
Spilker 108.
Spindler 735, 898.
Spitz 123.
Spitzer 113.
Spring 991, 995.
Spring u. Legros 995.
Ssabanejew 765, 1037.
Städel 659.
Städeler 531, 603.

Stadler 938.
Stähler u. Schirm 1001.
Stahrfoß 622, 624.
Stapff 163.
Stark 868.
Stark u. Garben 515.
Stark, Garben u. Klebahn 515.
Staudinger 87, 399, 447, 449, 450, 452, 478, 482, 506, 507, 508, 690, 743, 744, 910, 1013, 1014, 1016, 1035, 1051.
Staudinger u. Anthes 868, 897.
Staudinger u. St. Bereza 625.
Staudinger, Clar, Ott, Kupfer u. Czaks 910.
Staudinger u. Endle 497, 504, 505.
Staudinger u. Hirzel 1035.
Staudinger, Kever u. Mayer, J. 910.
Staudinger u. Klever 508, 1025.
Staudinger u. Maier 483, 484.
Staudinger u. Ott 448, 483, 484, 508, 1013, 1016, 1052.
Staudinger u. Ruzicka 450.
Staudinger u. Siegwart 1008.
Staworth u. Perkin 132.
Steimmig 1029.
Steiner 336.
Steinkopf 926, 928, 935, 947, 952, 966, 969, 1006, 1010.
Steinkopf, Bielenberg u. Augestad-Jensen 946, 961.
Steinkopf u. Buchheim 986.
Steinkopf u. Frommel 873.
Steinkopf, Herold u. Stöhr 934, 969.
Steinkopf u. Kirchhoff 928.
Steinkopf u. Kühne 935.
Steinkopf u. Müller 947, 955, 959, 960, 1007.
Steinkopf u. Schwen 957, 960.
Steinkopf u. Semmig 947, 1007.
Stenhouse 515, 538, 758, 890, 942.
Stenhouse u. Groves 544.
Stepanow 906.
Stephan 17.
Steudel 232.
Stiassny 712, 754, 764.
Stieglitz 423.
Stieglitz u. Peterson 839.
Stobbe 104, 331, 694, 814, 815, 1016, 1017, 1019, 1020, 1022, 1023, 1026, 1027, 1028, 1034.
Stobbe u. Dünnhaupt 1031.
Stobbe u. Härtel 333.
Stobbe u. Lippold 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1033, 1039, 1041.
Stobbe u. Posnjak 1015, 1019, 1021, 1022, 1023, 1027.
Stobbe u. Reicker 1020, 1026, 1032.
Stobbe u. Reuß 1023, 1024, 1030, 1031.
Stobbe u. Steinberger 1019, 1034.
Stock u. Stoltzenberg 509, 510.
Stollé 814.
Storch 772.
Störmer 42, 138, 172, 382, 520, 624, 660, 672, 910, 1017, 1018, 1020, 1022, 1036.
Störmer u. Behn 82.
Störmer u. Förster 1034.
Störmer u. Friderici 697.
Störmer u. Johannsen 927.
Störmer u. Kahlert 79, 137.
Störmer u. Kippe 546, 601.
Störmer u. v. Lepel 408.
Strache 410, 411.
Straßburger 556.
Straßmann 691.
Straus 22, 281, 332, 837, 845.
Straus u. Gschwendner 758.
Strecker 659, 741, 929, 966, 974, 975.
Stritar 145, 146, 147, 846.
Ström 505, 1034.
Strosacker u. Dow 840.
Struve 739.
Stuffer 973.
Suchanek 623.
Sudborough 642, 646, 654, 660.
Sudborough u. Lakhumalani 984.
Suilliot u. Raynaud 893.
Sutkowski 519, 536, 600, 613.
Swarts 797, 798, 914, 1032.
Swensson 862.
Szarvasi 39, 95, 975.

Taboury 872, 929, 940.
Tafel u. Enoch 738.
Tafel u. Lawaczek 927.
Tahara 778.
Tambor 119, 120.
Tarbourisch 621.
Tarczynski 61.
Tarugi 95, 1009.
Tassinari 732.
Taub, A. u. H. 793.
Tanret 201, 202, 211, 238.
Teeple 829, 892.
Tellier 105.
Temminck, Groll u. Keulemans 908.
Ter Meer 748.
Terres 583, 588.
Tessmer 9.
Than, v. 319.
Thate 639.
Thénard, A. u. P. 271.
Thiel u. Roemer 641.
Thiele 3, 88, 413, 436, 452, 493, 498, 511, 541, 569, 625, 685, 871, 909.
Thiele u. Balhorn 507, 847.
Thiele u. Barlow 615.
Thiele u. Bihan 414.
Thiele u. Eichwede 35, 534.
Thiele u. Günther 609, 610.
Thiele u. Jäger 373.
Thiele, Lossow u. Tischbein 493.
Thiele u. Meisenheimer 609, 688.
Thiele u. Peter 802.
Thiele u. Schleussner 685.
Thiele u. Stange 412.
Thiele u. Sulzberger 658.
Thiele, Tischbein u. Lossow 488.
Thiele u. Winter 88, 548.
Thies 906.
Thomas 999.
Thoms 757.
Thoms u. Drauzburg 139.
Thoms u. Herzog 140.
Thoms u. Zernick 140.
Thomsen 723.
Thöner u. Zincke 165.
Thorne 649.
Thyssen, H. 887.
Tiemann 228, 659, 697, 742, 860, 990.
Tiemann u. Friedländer 659.
Tiemann u. Herzfeld 685.
Tiemann u. Kees 357.
Tiemann u. Köhler 658.
Tiemann u. Krüger 8, 742.
Tiemann u. Ludwig 685.
Tiemann u. Reimer 387.
Tiemann u. Schmidt 413.
Tiemann u. Will 742.

Tiffenau 61, 92, 171, 677, 698, 1020, 1028.
Tijmstra 86.
Tilden 830, 1025, 1030.
Tilden u. Marshall 831.
Tingle u. Gossline 699.
Tischtschenko 95, 133, 499, 1038.
Tischtschenko u. Grigorjew 80.
Tischtschenko u. Woronkow 80.
Tissier u. Grignard 65.
Töhl 886.
Tollens 81, 176, 177, 238, 402, 761.
Tollens u. Mauerbrecher 188.
Tollens u. Wigand 81.
Torrey u. Hardenbergh 620.
Torrey u. Hunter 534, 535, 538.
Toulouse 854.
Traube 20, 77, 600, 994.
Traube u. Lehmann 175, 492.
Trautz 815.
Treadwell 254, 282.
Treadwell u. Anneler 282.
Treadwell u. Koch 909.
Trey 652.
Trillat 272.
Trillat u. Cambier 153.
Tröger 997, 1038, 1039, 1049.
Tröger u. Budde 970.
Tröger u. Müller 138.
Tröger u. Prochnow 930.
Tröger u. Vasterling 930.
Troost u. Hautefeuille 1024, 1046.
Trunkel 762, 767.
Tschebotareff u. Saytzew 71.
Tschelinzew 1036.
Tscherniac 15, 828.
Tscherwen-Iwanoff 1049.
Tschitschibabin 22, 23, 143, 160, 163, 380, 671, 678, 730, 929.
Tschitschibabin u. Jelgasin 131.
Tschugaeff 11, 17, 32, 432, 433, 134, 963.
Tschugaeff u. Gasteff 94.
Tschugaeff u. Zerewitinoff 32, 33.
Turbaba 1039, 1040.
Typke 527.

Uhl 640.
Ullmann 4, 112, 115, 120, 560, 575, 580, 592, 666, 794, 913, 950, 987.
Ullmann u. Brittner 140.
Ullmann u. Eiser 578.
Ullmann u. Engi 67.
Ullmann u. Fodor 582.
Ullmann u. Junghans 586.
Ullmann u. Kertesz 582, 589.
Ullmann u. Klingenberg 591.
Ullmann u. Kopetschni 848.
Ullmann u. Korselt 987.
Ullmann u. Lehner 987.
Ullmann u. Medenwald 587.
Ullmann u. Münzhuber 23.
Ullmann u. Nadai 2.
Ullmann u. Pasdermadjian 970.
Ullmann u. Sané 5, 841.
Ullmann u. Schalk, v. d. 589.
Ullmann u. Sponagel 11, 114.
Ullmann u. Wenner 5, 117, 118, 122, 642.
Ullmann u. Werner 992.
Ultée 408, 656.
Ultée u. Dorssen, v. 760.
Unna 176.
Urban 486.
Urech 723.

Vaillant 640.
Valenta 862.
Valentiner u. Schwarz 796.
Valeur 68, 599, 603, 604, 626.
Vanino 640.
Vanino u. Seemann 1041.
Vaninó u. Thiele 252, 268.
Vaubel 35, 456, 648, 746, 845, 846, 856, 890, 903, 904, 906, 984.
Vaubel u. Scheurer 906.
Vaubel u. Weinerth 846.
Vaudam 904.
Venable u. Claisen 660.
Venkataramaiah 816.
Verkade u. Coops jr. 860.
Verley 153, 272, 669, 737.
Verley u. Bölsing 729.
Victoria 131.
Vidal 739.
Ville u. Astre 542.
Villiers 811.
Vincent 109.
Vis 116.
Vittenet 11.
Vogel u. Reischauer 549.
Vogt 938, 943.
Vohl 643.
Volhard 90, 188, 873, 907.
Volhard u. Erdmann 927.
Völkel 325.
Vongerichten 555, 556.
Vorländer 111, 332, 335, 631, 635, 637, 666, 716.
Vorländer u. Hayakawa 332.
Vorländer u. Mittag 1003.
Vorländer u. Mumme 333.
Vorländer u. Siebert 861.
Vormann 1052.
Votoček 181.
Votoček u. Potměšil 36.
Vries, de 739.
Vrij, de 871.

Wache 1043, 1049.
Wacker 18, 561, 568, 582.
Wagner 53, 617, 672.
Wagner, A. 271.
Wagner, G. 70.
Wagner, G. u. Ginsberg 70.
Wagner, G. u. Saytzew 70.
Wahl 700, 701, 703.
Wahl u. Doll 700, 701, 703.
Wakemann 603.
Walden 339, 641, 611, 764, 831, 869, 874, 915.
Walden u. Lutz 831, 915.
Waliaschko 119.
Walker 174, 325, 339, 640.
Walker u. Mac Rae 906.
Wallach 52, 86, 258, 270, 418, 423, 502, 662, 697, 698, 733, 739, 740, 837, 839, 915, 1029, 1030, 1041.
Wallach u. Braß 325, 326.
Wallach u. Gildemeister 325, 326.
Wallach u. Huth 994.
Wallach u. Wüsten 105.
Waller 890.
Walter 163, 972.
Walther 106, 422, 1046.
Walton 181.
Wanklyn 674.
Warder 652.
Wäser 829.
Wassermann 111.
Watson u. Sen 361.
Weber 87.
Weber u. Tollens 12.
Weber u. Wolff 43.
Weddige 737, 1049.
Wedekind 60, 133, 311, 733.
Wedekind u. Co. 809, 829.
Wedekind u. Häußermann 141.
Wedekind u. Miller 450, 451.
Wedekind u. Schenk 912, 989.
Wedel 640.
Weems 745.
Weger 1022, 1031, 1036.

Weger u. Billmann 1031.
Wegscheider 649.
Wegscheider u. Hecht 729.
Wegscheider u. Schreiner 954.
Wehnelt 280.
Weidel 53.
Weidel u. Pollak 53.
Weidel u. Wenzel 27.
Weigand, F. 156.
Weigert 65, 677, 1006, 1024, 1031.
Weil 397, 743.
Weiler u. Bayer & Co. 918.
Weinhold 290.
Weinland u. Binder 96.
Weinland, Binder u. Denzel 25.
Weinland u. Denzel 96.
Weinland u. Heinzler 764.
Weinland u. Lewkowitz 990.
Weinland u. Schmidt 109.
Weiser u. Donath 857.
Weishut 147.
Weiß 726.
Weiße 826.
Weißgerber 1021, 1022, 1031.
Weißgerber u. Gruber 969.
Weith 665, 666.
Weith, Redman u. Brock 880.
Weitz u. Scheffer 168, 171.
Weltner 706, 707, 710.
Wenzel 30.
Werner 20, 24, 98, 105, 108, 339, 340, 347, 352, 356, 365, 367, 368, 831, 1047.
Werner u. Grob 67.
Werner, Löwenstein u. Schwabacher 556.
Werner u. Pfeiffer 320.
Werner u. Piquet 423, 990.
Werner, Schorndorff u. Chorower 38.
Werner u. Seybold 726.
Weselsky 532, 759, 783.
Weselsky u. Benedict 123, 783.
Weston 871.
Weyl 271.
Wheeler 790, 877.
Wheeler u. Andrews 553.
Wheeler u. Edwards 553, 554.
Wheeler u. Jamieson 790, 877.
Wheeler u. Johns 877.
Wheeler u. Liddle 877, 884, 891, 893, 894.
Wheeler u. Mendel 877.
Wheeler u. Tollens 180.
Wichelhaus 520, 603, 604, 618, 621.
Wichelhaus u. Ladenburg 163.
Wichnegradsky 1027.
Wicke 159.
Widman 170, 668, 685.
Widman u. Bladin 664.
Widman u. Wahlberg 863.
Wieland 381, 626, 853, 1018, 1021, 1032.
Wieland u. Bloch 445.
Wieland u. Heß 1050.
Wieland, Reindel u. Ferrer 1028.
Wienhaus 16.
Wijs 890.
Wilkie 880.
Will 106, 114, 139, 343, 526, 530, 531, 550, 635, 682.
Will u. Abrecht 106.
Will u. Pukall 526, 542.
Willcke 456.
Willgerodt 11, 85, 115, 605, 669, 673, 801, 802, 917.
Willgerodt u. Arnold 535, 891.
Willgerodt u. Böllert 802, 810, 901, 917.
Willgerodt u. Ferko 123.
Willgerodt u. Hambrecht 673.
Willgerodt u. Merk 673.
Willgerodt u. Scholtz 673.
Willgerodt u. Wilcke 802.
Williams 323, 319, 1029.
Williamson 105, 109, 731.
Williamson u. Kay 163.
Willson u. Meyer, K. H. 983.
Willstätter 219, 342, 347, 356, 362, 364, 646, 713, 750, 847, 848, 886.
Willstätter u. Dorogi 517, 518.
Willstätter u. Hatt 697, 698.
Willstätter u. Hauenstein 250, 256.
Willstätter u. Hocheder 10, 17.
Willstätter u. Kubli 518.
Willstätter u. Majima 626, 627.
Willstätter u. Moore 518.
Willstätter u. Müller 821, 826.
Willstätter u. Müller, F. 515, 516.
Willstätter u. Müller, H. E. 516.
Willstätter u. Pfannenstiel 515, 519, 745, 747.
Willstätter u. Piccard 619.
Willstätter u. Stoll 143.
Willstätter u. Ulzinger 143.
Willstätter u. Veraguth 39, 1027.
Willstätter u. Waser 1027.
Willstätter u. Weeler 550.
Willstätter u. Wirth 1049.
Willstätter und Zechmeister 364.
Wilm u. Wischin 801.
Wilsmore 448.
Wilsmore u. Stewart 447, 448.
Wilson u. Meyer, K. H. 44, 57.
Windaus 143, 465, 496.
Windaus u. Knoop 465.
Winkler 94, 857.
Winterfeld 789.
Winterstein 236.
Winther 11, 41, 45, 48, 51, 52, 54, 55, 57, 58, 59, 80, 82, 84, 96, 100, 101, 680, 681, 764, 825.
Wippermann 1050.
Wischnegradsky 77.
Wislicenus 143, 480, 505, 506, 653, 699, 701, 702, 703, 704, 706, 708, 709, 710, 713, 718, 743.
Wislicenus, J. 383, 384, 489, 862, 930, 1021, 1032.
Wislicenus, W. 20.
Wislicenus u. Beckh 634.
Wislicenus, W. u. Goldstein 486, 712.
Wislicenus, Kircheisen u. Sattler 81.
Wislicenus u. Limpach 709.
Wislicenus u. Schöllkopf 130
Wislicenus u. Schwanhäusser 702.
Wissinger 964.
Witt, O. N. 544, 808, 810, 828, 917.
Witt, O. N., Noelting u. Grandmougin 52.
Witt, O. N. u. Schneider 106, 112, 123.
Witt, O. N. u. Toeche-Mittler 533.
Witt, O. N. u. Truttwin 971.
Witt, O. N. u. Uerményi 971.
Wohl 109, 150, 153, 162, 177, 183, 185, 187, 471, 825, 870, 898, 899.

Wohl u. Berthold 139.
Wohl u. Jaschinowski 870.
Wohl u. Mylo 1043.
Wohl u. Neuberg 177.
Wohl u. Österlin 509.
Wohl u. Ruff 824.
Wohl, Schäfer u. Thiele 899.
Wohl u. Schweitzer 429. 1042.
Wöhler 43. 514. 603.
Wöhler u. Liebig 803.
Wohlgemuth u. Rewald 882.
Wöhlk 1042.
Wolff 385. 497. 501. 634. 638. 649. 705. 847.
Wolff, H. 414.
Wolff, L. 436.
Wolff, L. u. Fertig 886.
Wolff u. Grau 610.
Wolff u. Ott 930.
Wolffenstein 101. 256. 264. 267.
Wood 278. 762.
Wood u. Trotmann 762.
Worstall 974.
Woskresensky 514.
Wright 271.
Wróblewski 52. 665. 824.
Wundt 978.
Würtz 80. 110. 126. 133. 151. 174. 303. 322. 325. 678. 718. 792.
Würtz u. Fittig 921.
Würtz u. Frapolli 133.
Wuyts u. Cosyns 929.
Wyler 933.
Yamauchi 283.
Yocum, Faust u. Riker 762. 767.
Young 693. 763.
Zagoumenny 500.
Zehenter 811.
Zeisel 144. 146. 147. 148. 149. 642.
Zeisel u. Fanto 145. 146. 147. 895.
Zelinsky 61. 68. 412. 676. 715. 748. 873. 1033.
Zelinsky u. Doroschewsky 713.
Zelinsky u. Gutt 698. 718. 1041.
Zelinsky u. Moser 66.
Zelinsky u. Zelikow 698.
Zeller u. Hüfner 39.
Zeltner 699.
Zeltner u. Landau 683.
Zeltner u. Tarassoff 131. 133.
Zemplen 177. 229. 230. 235.
Zerewitinoff 32.
Zidin 87.
Ziegler 390. 927. 940. 950.
Ziegler u. Tiemann 61. 1041.
Zincke 79. 88. 108. 172. 443. 514. 515. 516. 527. 531. 546. 550. 552. 602. 612. 615. 661. 670. 718. 828. 919. 921. 966. 1003.
Zincke u. Baeumer 1003.
Zincke u. Bindewald 545. 615. 616.
Zincke u. Breuer 546. 601.
Zincke u. Brune 851. 989.
Zincke u. Buff 843.
Zincke u. Cooksey 553. 814.
Zincke u. Dahm 1003.
Zincke u. Farr 1003.
Zincke u. Frohneberg 807. 850.
Zincke, Frohneberg und Kempf 847.
Zincke u. Glahn 948. 987.
Zincke u. Hagen, v. 527. 542. 624.
Zincke u. Hedebrand 542. 600. 612.
Zincke u. Kempf, J. 851. 989.
Zincke u. Krüger 948.
Zincke u. Küster 87.
Zincke u. Ossenbeck 552.
Zincke, Plimpton u. Hof 622.
Zincke u. Rathgen 545.
Zincke u. Röse 1003.
Zincke u. Scharfenberg 551.
Zincke u. Schaum 515. 516. 538.
Zincke u. Schmidt 550. 553.
Zincke u. Schwarz 613.
Zincke u. Tropp 446.
Zincke u. Walker 44.
Zincke u. Wiederhold 515.
Zincke u. Wülffing 623.
Zinno 662.
Zivkovic 107.

528 - 4

BINDING SECT. FEB 28 1966

QD
258
M44
1922
Bd.3

Methoden der organischen Chemie.
2. völlig umbear. und erweiterte Aufl.

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY